

Série A : 751

N° D'ORDRE :

1526

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

MAURICE LANFRY

Ex-Chef des Travaux chimiques à l'École supérieure des Sciences de Rouen
Chimiste à « la Cellophane »

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU GROUPE DU THIOPHÈNE

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 8 ^{bre} novembre 1913 devant la Commission d'examen

MM. HALLER	Président
LEDUC.	Examineurs
BLAISE.	

NANCY

IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT

18, RUE DES GLACIS, 18

1913

Série A : 751

N° D'ORDRE :
1526

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

MAURICE LANFRY

Ex-Chef des Travaux chimiques à l'École supérieure des Sciences de Rouen
Chimiste à « la Cellophane »

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU GROUPE DU THIOPHÈNE

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le novembre 1913 devant la Commission d'examen



MM. HALLER	<i>Président</i>
LEDUC.	} <i>Examineurs</i>
BLAISE.	

NANCY

IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT

18, RUE DES GLACIS, 18

1913

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

<i>Doyen</i>	P. APPELL, <i>profess.</i>	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
<i>Doyen honoraire.</i> .	G. DARBOUX. —	Géométrie supérieure.
<i>Professeurs hono- raires</i>	Ch. WOLF. J. RIBAN.	
	LIPPMANN	Physique.
	BOUTY	Physique.
	BOUSSINESQ	Physique mathém. et calcul des probabil.
	PICARD	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	Y. DELAGE	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
	Gaston BONNIER . .	Botanique.
	DASTRE	Physiologie.
	KENIGS	Mécanique physique et expérimentale.
	VÉLAIN	Géographie physique.
	GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER	Chimie organique.
	JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT	Minéralogie.
	ANDOYER	Astronomie.
	PAINLEVÉ	Mécanique rationnelle.
	HAUG	Géologie.
<i>Professeurs.</i> . . .	HOUSSAY	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie.
	Gabriel BERTRAND	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE . . .	Physique générale.
	CAULLERY	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ	Chimie appliquée.
	G. URBAIN	Chimie.
	Émile BOREL	Théorie des fonctions.
	MARCHIS	Aviation.
	Jean PERRIN	Chimie physique.
	G. PRUVOT	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
	MATRUCHOT	Botanique.
	ABRAHAM	Physique.
	CARTAN	Calcul différentiel et calcul intégral.
	CL. GUICHARD . . .	Mathématiques générales.
	MOLLIARD	Physiologie végétale.
	N...	Application de l'analyse à la géométrie.
	N...	Histologie.
	PUISEUX	Mécanique et astronomie.
	LEDUC	Physique.
	MICHEL	Minéralogie.
	HÉROUARD	Zoologie.
<i>Professeurs adjoints.</i>	LÉON BERTRAND . .	Géologie.
	Rémy PERRIER . . .	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	COTTON	Physique.
	LESPIEAU	Chimie.
	GENTIL	Pétrographie.
	SAGNAC	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
<i>Secrétaire.</i>	D. TOMBECK.	

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DU
GROUPE DU THIOPHÈNE

A MA MÈRE

A MA FEMME

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DU

GROUPE DU THIOPHÈNE

INTRODUCTION

Cette étude n'a point été entreprise d'après un plan préconçu. J'avais obtenu, par pyrogénéation des vapeurs de soufre et de naphtaline, deux nouveaux composés thiophéniques qui seront décrits plus loin. Des essais d'oxydation, en vue de déterminer la constitution de l'un d'eux, avaient été tentés au moyen des oxydants habituels et n'avaient abouti qu'à une destruction totale de l'édifice moléculaire. J'essayai alors l'action de l'eau oxygénée, dans l'espoir qu'elle serait moins énergique et me donnerait le renseignement désiré. Je constatai que l'oxydation produisait une élimination partielle du soufre et une fixation d'oxygène. Je fus curieux de savoir comment la chose se passerait avec la molécule la plus simple du groupe thiophénique, celle du thiophène lui-même. Puis les résultats obtenus avec ce dernier m'invitèrent à re-

chercher si l'adjonction au noyau d'une chaîne latérale modifierait l'allure de l'oxydation, et, de composé en composé, j'en vins à parcourir, rapidement certes et d'une façon bien incomplète, mais en choisissant autant que possible des molécules types, la plus grande partie du groupe du thiophène.

Le sujet était d'ailleurs entièrement neuf. Jamais l'action de l'eau oxygénée sur un composé thiophénique n'avait été systématiquement étudiée.

Cette étude pouvait cependant être abordée de deux côtés : de l'un, par les savants qui ont découvert toute la série thiophénique et ont essayé sur les corps qui en font partie l'action de divers oxydants; de l'autre, par les chercheurs qui, plus récemment et surtout à l'heure actuelle, font réagir l'eau oxygénée sur les molécules les plus variées, et se sont adressés plus d'une fois aux composés sulfurés organiques.

Il ne sera pas inutile de passer rapidement en revue ces différents travaux, ceux d'entre eux du moins qui peuvent servir à mettre en relief des similitudes ou des divergences dans la manière de réagir entre l'eau oxygénée et les autres oxydants, entre le groupe du thiophène et les autres corps sulfurés.

Les composés thiophéniques sont très facilement détruits par les oxydants tant soit peu énergiques; aussi, en parcourant l'histoire du groupe, dans le volume que V. Meyer ⁽¹⁾ lui a consacré, par exemple, n'y trouve-t-on mentionné que le permanganate de

(1) *Die Thiophengruppe*. Braunschweig, 1888.

potassium, en liqueur alcaline, à l'exclusion presque totale de tous autres agents.

L'acide chromique, l'acide nitrique fumants n'y sont cités que pour signaler la « grande violence » de leur action, qui aboutit à la dislocation totale de la molécule si elle est constituée par un noyau thiophénique isolé ou greffé d'une chaîne latérale, à la destruction de tout noyau thiophénique dans les molécules qui comportent en outre un ou plusieurs noyaux benzéniques.

Il y a cependant quelques exceptions à cette règle : c'est ainsi que M. Ad. Renard, en faisant agir l'acide chromique en solution acétique bouillante ou l'acide nitrique fumant à 150° sur le *trithiényl*, y a fixé quatre atomes d'oxygène après enlèvement d'un atome de soufre (1). J'ai pu reproduire ce même dérivé par l'action de l'eau oxygénée.

Ciamician et Angeli (2), en traitant le *tétrabromothiophène* par l'acide chromique en solution acétique, ont obtenu un composé $C^3Br^4S^2O^2$, de constitution inconnue, où l'oxygène est vraisemblablement fixé sur le soufre.

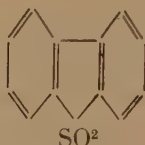
C'est encore à l'acide chromique qu'est due la transformation du *sulfure de diphénylène* en *sulfone* correspondante (3). Si l'on considère que ce sulfure peut être envisagé comme une molécule thiophénique, sa

(1) *C. R.*, t. 112 (1891), p. 49.

(2) *D. ch. Ges.*, t. 24, p. 1347.

(3) Cité par V. MEYER, *Die Thiophengruppe*, p. 271.

sulfone est la première connue des sulfones thiophéniques.



On peut rattacher au groupe du thiophène, comme hydrothiophènes substitués, les composés sulfurés extraits des pétroles américains par M. Mabery et désignés par lui sous le nom de *thiophanes* ⁽¹⁾. Ces corps, de formule générale $C^n H^{2n} S$, oxydés par l'acide nitrique, l'acide chromique ou le permanganate de potasse, fournissent eux aussi les *sulfones* correspondantes. En réalité, le fait d'être des composés saturés ne laisse à ces thiophanes qu'une parenté assez éloignée avec le thiophène.

Citons enfin l'oxydation du *thio-indigo* par M. Danaila ⁽²⁾ qui a obtenu, par l'action de l'acide chromique, un *monoxythio-indigo*, et, par l'acide nitrique à 94 %, trois dérivés oxygénés possédant respectivement un, deux et trois oxygènes de plus que le thio-indigo.

L'oxydation par l'ozone paraît n'avoir été essayée que sur le thiophène, qui n'en est pas altéré ⁽³⁾.

L'oxygène naissant fourni par le bioxyde de manga-

(1) *Am. Ch. Journ.*, 1906, vol: 35, n° 5, p. 404-424.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, 1910, VII, p. 359.

(3) T. WEYL, *Chem. Zeit.*, t. 25 (1901), p. 292.

nèse a été aussi utilisé quelquefois, notamment pour l'obtention de l'aldéhyde thiophénique et l'oxydation de la leucobase du vert de thiophène (1).

Le ferricyanure de potassium et le nitrobenzène bouillant ont été employés par M. P. Friedländer (2) pour transformer l'*oxythionaphène* en *thio-indigo*.

A ces rares exceptions près, toutes les molécules thiophéniques obtenues par l'intervention des oxydants sont dues au permanganate de potasse employé en liqueur alcaline très diluée. Les homologues du thiophène, les cétones mixtes dont l'acéthiénone est le type, en un mot toutes les molécules formées d'un noyau thiophénique uni à une ou plusieurs chaînes grasses quelconques, ont donné naissance, par son intermédiaire, à tous les acides thiophène-carboniques connus.

En résumé, à part les quelques cas signalés plus haut et en tenant compte de la résistance respective des noyaux, les oxydants agissent dans le groupe du thiophène comme dans celui du benzène. Or, l'eau oxygénée s'écarte de cette manière d'agir habituelle, et on la verra, dans la suite de cette étude, se comporter, à l'égard des composés thiophéniques, d'une façon beaucoup plus voisine de celle de l'acide chromique que de celle du permanganate, soit en détruisant l'édifice moléculaire, soit en portant son action sur l'atome de soufre.

(1) Cité par V. MEYER, *op. cit.*, p. 218 et 256.

(2) *Lieb. Ann.*, t. 351 (1907), p. 390.

Les auteurs qui ont étudié l'action de l'eau oxygénée sur les composés organiques ont abordé à plusieurs reprises, depuis deux ans en particulier, l'oxydation des corps sulfurés.

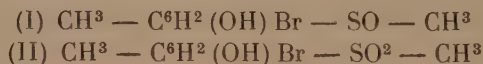
F. Taboury écrivait en 1908 ⁽¹⁾ : « L'eau de brome et l'eau oxygénée transforment les thiols en disulfures... J'ai vérifié que ces réactions d'oxydation... sont générales... »

D'autres essais ont montré depuis que la réaction, dans des conditions convenables, ne s'arrête pas à la formation de disulfures. O. Hinsberg ⁽²⁾, en faisant réagir une molécule de H_2O_2 sur le *sulfure de phényle* en solution acétique, obtient le *sulfoxyde de phényle* (I); en employant plus de deux molécules de H_2O_2 pour une de sulfure, il obtient la sulfone (II), à la température ordinaire :



Boeseken ⁽³⁾ a transformé de même la *diphénylsulfinone dibromée-4-4'* en sulfone correspondante.

Zincke et Brune ⁽⁴⁾ ont obtenu, à partir du *bromo-3-cresol-1-2-méthylsulfure-5* en solution acétique, la *sulfinone* (I), puis la *sulfone* (II) correspondantes :



(1) *Ann. Chim. et Phys.* (8), t. XV, p. 47.

(2) *D. Ch. Ges.*, t. 43, p. 289.

(3) *R. Tr. Ch. Pays-Bas*, t. 29, p. 315-329.

(4) *D. Ch. Ges.*, t. 44, p. 185-198.

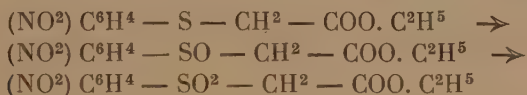
De même, Hilditch et Smiles (1) ont transformé le thioxanthène en *o. sulfoxyde de diphénylméthane* :



Plus récemment encore, Claasz (2), en faisant réagir le perhydrol sur le *nitrothioanisol*, l'oxyde en *nitro-2-phényl-méthylsulfone*



Il convertit le *nitro-2-phénylthioglycolate d'éthyle* en *sulfoxyde* par l'action du perhydrol au bain-marie, et en *sulfone* en opérant en liqueur acétique bouillante :



Il ressort nettement de tous ces travaux que, lorsque l'eau oxygénée réagit sur un sulfure organique, c'est l'atome de soufre qui est oxydé. On verra qu'il en est de même lorsque ce soufre fait partie d'un noyau, comme dans le thiophène.

Hinsberg, dans le travail précédemment cité, attribuait l'accroissement d'énergie de l'oxydation faite en liqueur acétique à la formation d'un acide peracétique $\text{CH}^3\text{-CO.O.OH}$. Cette vue a été confirmée

(1) *Chem. Soc.*, t. 99, p. 145-160.

(2) *D. Ch. Ges.*, t. 45, p. 1015-1032.

depuis par les recherches de J. d'Ans et W. Frey ⁽¹⁾, qui ont établi nettement la formation de peracides en forte proportion par l'action de l'eau oxygénée pure (98,5 %) sur les acides formique, acétique, propionique et butyrique, surtout en présence de catalyseurs parmi lesquels figure l'acide sulfurique. Or, si l'on tient compte de ce fait que l'eau oxygénée transforme dans presque tous les cas — les exceptions sont extrêmement rares dans le groupe du thiophène — une partie du soufre des composés sulfurés en acide sulfurique, on jugera vraisemblable qu'en présence de ce catalyseur, de l'eau oxygénée même diluée produise de petites quantités d'acide peracétique, susceptible de jouer le rôle d'intermédiaire dans l'oxydation des molécules sulfurées. C'est pourquoi, dans la plupart de mes essais, j'ai opéré en liqueur acétique bouillante.

J'étudierai, dans une première partie, deux composés thiophéniques nouveaux, un dithiénobenzène et un dinaphtothiophène, obtenus par pyrogénéation d'un mélange de soufre et de naphthaline, ainsi que les quelques dérivés que j'en ai pu préparer.

La seconde partie sera consacrée à l'action de l'eau oxygénée sur les composés thiophéniques ternaires (C, S, H) : thiophène, méthylthiophène, thionaphtène, trithiényl et dithiénobenzène.

Enfin, dans une troisième partie, j'examinerai l'action de l'eau oxygénée sur des molécules thiophéniques

(1) *D. Ch. Ges.*, t. 45, p. 1845-1853.

à fonctions diverses : bromothiophènes, acétothiénone, acide α -thiophénique, acide oxythionaphtène-carbonique, oxythionaphtène et thio-indigo.

Je me suis heurté, dans toute la suite de cette étude, au double obstacle de la rareté des matières premières et du faible rendement en produits d'oxydation. Certains composés, qu'il était cependant impossible de ne pas examiner, tels que l'acétothiénone et l'acide α -thiophénique, ont des prix de revient presque prohibitifs; d'autres, comme le trithiényl et le dithiénobenzène, n'ont pu être obtenus qu'avec un rendement maximum de 0,5 %. On comprendra sans peine que je n'aie pas toujours pu, dans ces conditions, élucider la constitution des produits obtenus, ni varier autant qu'il eût été désirable les conditions de l'oxydation.

J'adresse ici l'expression de toute ma gratitude à M. Ad. Renard, professeur à l'École supérieure des Sciences de Rouen, où ce travail a été élaboré, et mon unique maître en chimie, pour l'aide cordiale qu'il n'a cessé de m'apporter par ses encouragements et ses conseils. Je l'adresse aussi à M. Haller, mon éminent président de thèse, qui a bien voulu, au cours de cette étude, accepter de transmettre à l'Académie des Sciences les notes qui en résumaient les résultats, et près de qui j'ai toujours trouvé le plus bienveillant accueil.

PREMIÈRE PARTIE

COMPOSÉS THIOPHÉNIQUES

RÉSULTANT DE LA PYROGÉNATION D'UN MÉLANGE
DE SOUFRE ET DE NAPHTALINE

Le dispositif de cette pyrogénéation est le suivant : un tube de fer de 70 cm. de long et 2 cm. de diamètre intérieur est chauffé sur une grille à combustion légèrement inclinée. Le tube est fermé à une extrémité par un bouchon et muni vers cette extrémité d'une tubulure latérale par laquelle on introduit, de minute en minute, les morceaux du mélange de soufre et de naphthaline fondus ensemble et coulés. L'autre bout du tube s'adapte à des vases où s'effectue la condensation des produits pyrogénés et d'où les gaz sont évacués à l'extérieur.

J'ai fait varier le rapport des composants du mélange depuis 1 p. de naphthaline pour 5 p. de soufre, jusqu'à 6 p. de naphthaline pour 1 p. de soufre, et la température depuis le rouge presque sombre jusqu'au rouge très vif. Quel que soit le rapport des composants, le résultat de la pyrogénéation est sensiblement constant.

Les gaz dégagés sont à peu près uniquement composés d'hydrogène sulfuré. Leur poids s'élève à 20 % du mélange primitif. Le produit pyrogéné, qui se présente sous la forme d'une masse brune, grasse au toucher, contient environ 50 % de naphthaline échappée à la réaction, dont on se débarrasse par sublimation. Il reste alors une masse noire, fluide à chaud, dont on imprègne des fragments de pierre ponce pour l'épuiser plus commodément par l'alcool. Ce solvant lui enlève à l'ébullition la majeure partie des composés soufrés qu'elle contient. La liqueur alcoolique d'épuisement fournit, par concentrations successives, une série de dépôts plus ou moins goudronneux qu'une douzaine de fractionnements dans l'alcool finissent par débarrasser du goudron et du soufre libre et diviser en deux produits bien cristallisés, l'un en petits prismes rouges, l'autre en écailles nacrées. Ces deux corps seront l'objet des deux chapitres suivants.

CHAPITRE I

DITHIÉNOBENZÈNE

Le corps rouge — 0,2 à 0,4 % du poids de mélange pyrogéné — se présente en feuilles de fougères ou en petits prismes clinorhombiques de nuance rubis. Il fond à 118° 5 (corr.) et bout sans décomposition appréciable vers 345° sous la pression atmosphérique. Il se sublime aisément vers 200°. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique, très soluble même à froid dans le benzène et ses homologues, le chloroforme et le sulfure de carbone.

Il se dissout dans l'acide sulfurique à 66° B., avec une coloration jaune si la solution est très diluée, jaune d'autant plus verte que la concentration est plus forte. Si l'on ajoute une trace d'isatine à la solution sulfurique jaune, elle devient rapidement d'un vert intense. Des traces d'eau font passer cette nuance au rouge ou au violet. Avec la phénanthrène quinone en solution sulfurique très étendue on obtient une coloration verte intense. Ces réactions permettent de ranger le nouveau composé dans le groupe du thiophène.

Analyse. — Les cristaux rouges ne peuvent que

difficilement être obtenus complètement purs. Ils retiennent énergiquement une petite quantité de soufre libre. C'est d'ailleurs une règle à peu près générale que les composés thiophéniques, et eux seuls, résistent à la purification par cristallisation fractionnée (1).

Après une douzaine de cristallisations dans l'alcool, le produit rouge a fourni à l'analyse les chiffres suivants :

I. Matière 0,314; H^2O : 0,102; CO^2 : 0,707; II. Matière 0,126; SO^4Ba : 0,3145. Trouvé H : 3,65; C : 62,02; S : 34,28; calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{S}^2$: H : 3,15; C : 63,15; S : 33,68.

Le poids moléculaire a été déterminé par cryoscopie et par la densité de vapeur. La méthode de Meyer, appliquée à deux échantillons différents, a fourni les valeurs ci-après :

I. Matière 0,116, $\text{H} = 762^{\text{mm}}$, $t = 21^\circ$, $\text{V} = 14^{\text{cc}} 7$; $\text{D} = 6,72$ d'où $\text{M} = 193,5$.

II. Matière 0,093, $\text{H} = 760^{\text{mm}}$, $t = 15^\circ$, $\text{V} = 11^{\text{cc}} 7$; $\text{D} = 6,60$ d'où $\text{M} = 190,1$.

La méthode cryoscopique a donné une valeur très voisine :

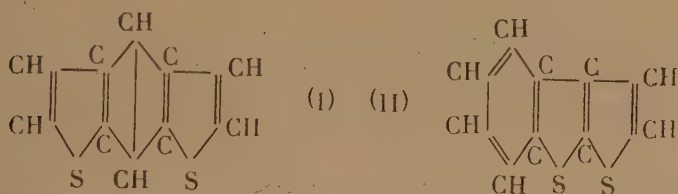
III. Solution (C^6H^6) à 3,66 %; $\Delta\text{T} = 0,95$, d'où $\text{M} = 188,8$.

La moyenne de ces trois valeurs concorde exactement avec le poids de la molécule $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{S}^2 = 190$.

Il n'y a que deux formules, l'une symétrique, l'autre

(1) Dr LASSAR COHN, *Méthodes de travail...* (Édit. 1893), p. 48.

dissymétrique, qui puissent satisfaire à ces valeurs numériques en présentant la constitution thiophénique :



A défaut d'autre, la raison de symétrie m'a fait adopter la formule (I) et donner au corps $C^{10}H^6S^2$ le nom de *dithiénobenzène*.

Dérivé tétrabromé. — Le brome réagit très énergiquement à froid sur le dithiénobenzène en dégageant de l'acide bromhydrique en abondance. La masse noire et dure qui résulte de cette action, après contact assez prolongé avec un excès de réactif, est privée de brome par évaporation, pulvérisée et traitée par le sulfure de carbone. Elle s'y dissout sans résidu, et la liqueur rouge obtenue, convenablement concentrée, donne par refroidissement de belles aiguilles orangées, fines et soyeuses, à groupement rayonnant. Deux cristallisations dans le benzène suffisent à fournir un produit pur.

Ces aiguilles fondent à 247-248°. Elles sont très peu solubles dans l'alcool, le benzène et ses homologues, l'acide acétique, plus solubles dans le sulfure de carbone. Elles ne donnent aucune coloration, à froid ou à chaud, avec la solution sulfurique d'isatine.

ANALYSE

I. Matière 0,125, SO^4Ba 0,117; trouvé S = 12,85; calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^2\text{Br}^4\text{S}^2$: 12,64.

II. Matière 0,0755, AgBr 0,1115; trouvé Br = 62,85; calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^2\text{Br}^4\text{S}^2$: 63,24.

C'est la composition du dithiénobenzène tétra-bromé.

Dérivé tétranitré. — L'acide nitrique à 36°B . attaque, même à froid, le dithiénobenzène et le brunit en dégageant des vapeurs nitreuses; à chaud, l'action est très énergique et la transformation en dérivé nitré très rapide. L'acide fumant agit de même en opérant la nitration à froid. C'est le même dérivé auquel on aboutit par l'un et l'autre réactif.

Pour l'obtenir, le mieux est de traiter le dithiénobenzène à froid par de l'acide nitrique de densité 1,45; la matière brunit et se réunit en grumeaux, avec dissolution partielle. Étendue de 4 ou 5 volumes d'eau, la solution nitrique précipite une poudre brune qu'on réunit aux grumeaux pour purifier le tout, après lavage à l'eau et dessiccation, par cristallisation dans le benzène. On obtient ainsi de petits buissons d'aiguilles brillantes, brun foncé, qui, à sec, deviennent d'un rouge-brique terne.

Ce dérivé nitré se décompose vers 300° , avant de fondre. Il est très peu soluble dans tous les solvants, et ses solutions, orangées ou rouges, ont un pouvoir colo-

rant très intense. Il a des propriétés acides très marquées, rougit le tournesol, se dissout dans les alcalis avec de vives colorations rouges, et donne avec les hydrocarbures cycliques des combinaisons fortement colorées. Il ne donne pas la réaction thiophénique avec l'isatine sulfurique.

ANALYSE

I. Matière 0,107, SO^4Ba 0,1345; trouvé S = 17,26; calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^2(\text{NO}^2)^4\text{S}^2$: 17,29.

II. Matière 0,121, vol. d'N = 15^{cc} 4, H = 748, T = 16°; trouvé N = 14,57; calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^2(\text{NO}^2)^4\text{S}^2$ = 15,13.

C'est le *tétranitro-dithiénobenzène*.

Picrate. — Le mélange des solutions benzéniques chaudes et concentrées de dithiénobenzène et d'acide picrique donne par refroidissement de longues aiguilles brunes, brillantes, de picrate.

Ce produit se décompose, avant de fondre, vers 200°. L'eau, l'alcool, l'éther sulfurique, l'acide acétique le détruisent aussi en mettant l'acide picrique en liberté. Il est un peu soluble dans le benzène et le chloroforme.

L'acide sulfurique à 66° B. le décompose, et l'addition d'isatine à la solution donne la même réaction qu'avec le dithiénobenzène seul.

ANALYSE

I. Matière 0,137, SO^4Ba 0,157; trouvé $\text{S} = 15,71$; calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{S}^2$, $\text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^3\text{OH}$: 15,27.

II. Matière 0,124, vol. d' $\text{N} = 10^{\text{cc}}8$, $\text{H} : 748$, $\text{T} = 16^\circ$; trouvé $\text{N} = 9,97$; calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{S}^2$, $\text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^3\text{OH} = 10,02$.

C'est donc une combinaison équimoléculaire de dithiénobenzène et d'acide picrique.

CHAPITRE II

DINAPHTHOTHIPHÈNE

Les écailles nacrées extraites du produit de la pyrogénéation du mélange de soufre et de naphthaline, par épuisement à l'alcool, représentent environ 0,5 % du poids de mélange traité.

Purifié par des cristallisations répétées dans le benzène, ce composé se présente sous forme d'écailles légères, brillantes, jaunâtres quand on les voit en masse. Il fond à 250° 5 (corr.) et bout sans décomposition notable au delà de 440° (soufre bouillant). Il est soluble dans le benzène bouillant, très peu soluble à froid dans ce véhicule (moins de 0,2 % à + 5°), soluble dans le chloroforme et le chlorure de carbone, peu soluble dans l'acide acétique, l'acétone et le sulfure de carbone, pratiquement insoluble dans les alcools, l'éther sulfurique et l'éther de pétrole.

L'acide sulfurique à 66° B. froid ne l'altère nullement; à 100° il le charbonne lentement, rapidement à l'ébullition. L'acide fumant le carbonise dès la température ordinaire et ne fournit pas de dérivé sulfoné.

La solution sulfurique d'isatine, les solutions sulfurique ou acétique (Laubenheimer) de phénanthrène-quinone ne donnent avec lui aucune coloration.

ANALYSE

I. Matière 0,1985, H^2O : 0,086, CO^2 : 0,6135.

II. Matière 0,108, SO^4Ba 0,091.

Trouvé H : 4,84, C : 84,28, S : 11,58; calculé pour $C^{20}H^{12}S$:

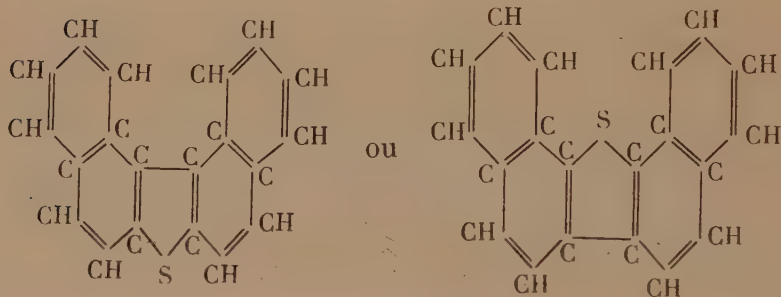
H : 4,25, C : 84,50, S = 11,25.

Le poids moléculaire a été déterminé par la méthode cryoscopique, en solution naphthalénique :

Solution à 1,08 %, $\Delta T = 0^{\circ}28$, d'où $M' = 270$; calculé pour $C^{20}H^{12}S$: 284.

Oxydé par l'acide chromique en solution acétique, il a fourni uniquement de l'acide o. phtalique.

Ces données permettent d'établir pour ce composé l'une des formules de constitution suivantes :



qui diffèrent entre elles par la position du soufre relativement à la soudure des noyaux naphthaléniques. Ce sont des *dinaphthothiophènes* dans lesquels deux groupes naphthaléniques inaltérés sont unis entre eux par un noyau thiophénique à carbones communs avec eux.

Henriques a déjà décrit ⁽¹⁾ un composé $C^{20}H^{12}S$ répondant, d'après lui, à l'une des deux formules ci-dessus, et qu'il a nommé *dinaphtylène-thiophène*. Il l'obtenait par l'action de l'acide sulfurique sur un sulfure de dioxydinaphtyle. Il n'en a pas déterminé le poids moléculaire. Son produit fond à 147° et se dissout en bleu-vert dans l'acide sulfurique.

Dérivé hexabromé. — Le brome, ajouté à froid, en excès, au dinaphtothiophène, l'attaque énergiquement en dégageant d'abondantes fumées d'acide bromhydrique. Après élimination de l'excès de brome, par évaporation à l'air et dessiccation à 100° , on obtient un résidu jaune terne, un peu soluble dans le benzène, pratiquement insoluble dans tous les autres solvants et ne cristallisant pas de sa solution benzénique. Il fond à 263° en un liquide brun.

ANALYSE

I. Matière 0,105, $SO^4Ba = 0,034$.

II. Matière 0,136, $SO^4Ba = 0,0405$.

III. Matière 0,123, $AgBr = 0,186$.

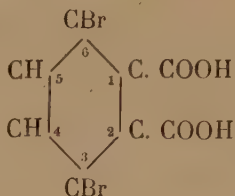
Trouvé S : 4,45 et 4,09, Br : 64,35; calculé pour $C^{20}H^6Br^6S$:
S : 4,20, Br : 63,33.

C'est l'*hexabromo-dinaphtothiophène*.

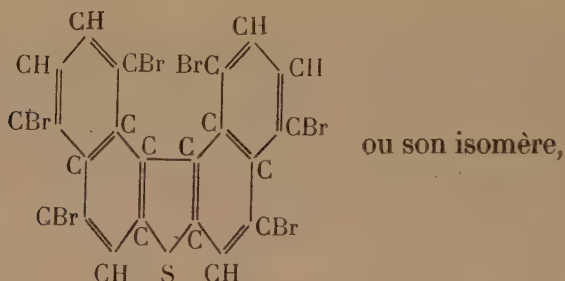
Oxydé par l'acide chromique en solution acétique, ce dérivé perd une partie de son brome. La solution oxydée fournit, par extraction à l'éther, des cristaux

(1) *D. Ch. Ges.*, XXVII, p. 2993.

fusibles à 136° qui ont été identifiés à l'acide dibromophtalique 3-6.



Cela permet d'attribuer au dérivé bromé la formule de constitution suivante :



en admettant, par raison de symétrie, que le troisième atome de brome, celui que l'oxydation a libéré, était, comme les deux autres, fixé sur le carbone le plus voisin des carbones communs aux noyaux benzéniques du naphthalène.

Dérivé tétranitré. — L'acide nitrique fumant est sans action sur le dinaphtothiophène à froid et à 100°. A l'ébullition, il le dissout en un liquide rouge d'où l'eau précipite de volumineux flocons d'un beau jaune orangé. Lavés et séchés, ces flocons donnent une pou-

dre jaune, fusible vers 210° en un liquide orangé, très peu soluble dans le benzène froid, un peu plus à chaud, peu soluble dans l'alcool et le chloroforme, soluble à froid dans l'acétone, insoluble dans l'éther sulfurique, l'éther de pétrole, le sulfure de carbone, l'acide acétique.

Il ne cristallise d'aucune de ces solutions. Celles-ci sont jaunes, ont des propriétés acides nettes, virent au rouge par les alcalis et teignent la laine en orangé.

ANALYSE

I. Matière 0,109, SO^4Ba 0,051.

II. Matière 0,161, vol. d' $\text{N} = 16^{\text{cc}} 65$, $\text{H} = 759$, $\text{T} = 13^{\circ}$.

Trouvé $\text{S} : 6,45$, $\text{N} = 12,05$; calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^8(\text{NO}^2)^4\text{S} :$
 $\text{S} : 6,89$, $\text{N} : 12,07$.

C'est la composition du *tétranitrodinaphtothiophène*.

Picrate. — Les solutions benzéniques chaudes d'acide picrique et de dinaphtothiophène, jaunes l'une et l'autre, donnent par leur mélange une liqueur rouge qui fournit par refroidissement un dépôt cristallin d'écailles rouge-orangé.

Ce picrate fond à 185° . Il est soluble sans décomposition dans le benzène et un peu dans le sulfure de carbone.

L'eau le décompose lentement à froid, rapidement à chaud, en libérant l'acide picrique. L'alcool à 90° , l'acide acétique, l'éther sulfurique le décomposent aussi à froid.

ANALYSE

I. Matière 0,104, SO^4Ba 0,029.

II. Matière 0,125, vol. N = 12^{cc} 4, H = 759, T = 15°.

Trouvé S : 4,31, N : 11,62; calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{12}\text{S}$, $2(\text{C}^6\text{H}^2$
 $[\text{NO}^2]^3\text{OH})$: S : 3,83, N : 11,32.

Le picrate résulte donc de l'union d'une molécule de dinaphtothiophène avec deux molécules d'acide picrique.

DEUXIÈME PARTIE

ACTION DE L'EAU OXYGÉNÉE SUR LES COMPOSÉS THIOPHÉNIQUES TERNAIRES

CHAPITRE I

THIOPHÈNE

Le thiophène dont je me suis servi est le thiophène pur de Poulenc. Ce composé ayant besoin d'un solvant pour devenir miscible à l'eau oxygénée, l'acide acétique était le plus convenable. Les solutions acétiques diluées et chaudes peuvent supporter l'addition d'un égal volume d'eau sans précipitation du thiophène. Il y avait en outre à ce choix une raison d'ordre chimique qui a été exposée dans l'Introduction.

Le dispositif a toujours été le même pour tous les composés thiophéniques étudiés dans ce travail. Le produit à oxyder, dissous à la dose de 1 à 3 % dans l'acide acétique cristallisable, est introduit dans un ballon de verre de 1 à 2 litres chauffé à feu nu et muni d'un bon réfrigérant à reflux pouvant être renversé

quand il faudra, à la fin de l'opération, distiller le produit de l'oxydation. Ce réfrigérant n'est pas toujours nécessaire, mais il est indispensable dans le cas des produits volatils et notamment du thiophène et de ses homologues, dont les produits d'oxydation sont très facilement entraînaables par la vapeur d'eau. La solution acétique étant portée à l'ébullition, j'y introduis l'eau oxygénée, pure ou commerciale, de concentration variable et en proportion convenable, suivant l'effet à produire. Le mélange est maintenu à température d'ébullition pendant toute la durée de l'oxydation et traité ensuite par les moyens propres à en extraire les corps oxydés.

Dans les premiers essais que je fis sur le thiophène, je n'employai que de l'eau oxygénée commerciale à 6-12 volumes. En faisant varier dans une large mesure le rapport des poids de thiophène et d'agent oxydant, je constatai que l'oxydation se manifestait de deux manières très différentes : tantôt la liqueur incolore jaunissait lentement et progressivement jusqu'au jaune d'or ou à l'orangé et pâlisait ensuite pour se décolorer presque entièrement, en même temps que des gouttes d'un liquide dense s'y formaient et se rassemblaient au fond; tantôt la coloration montait rapidement du jaune au rouge, puis au brun, et le liquide s'emplissait d'un précipité brun très ténu et persistant.

Des essais assez nombreux me montrèrent que la production de l'un ou de l'autre de ces deux processus caractéristiques dépendait de deux facteurs : le rapport de l'eau oxygénée au thiophène et le temps écoulé

entre la première addition d'eau oxygénée et le moment où la quantité d'oxygène actif introduit est suffisante à l'oxydation. Il y a un poids d'oxygène actif, sensiblement égal à 1^{gr} 5 par gramme de thiophène, en deçà duquel on n'obtient que le précipité brun, quelle que soit la durée de l'oxydation, et au delà duquel on obtient une liqueur claire où se forme un liquide lourd, pourvu que ce poids d'oxydant soit ajouté à la solution acétique en moins de quinze minutes environ, sans quoi c'est encore le corps brun qui prend naissance.

Il y a place d'ailleurs entre ces deux formes d'oxydation pour une troisième forme de passage qui tient de l'une et de l'autre et qu'on voit apparaître lorsque la quantité d'eau oxygénée ajoutée est au voisinage immédiat de la quantité critique ou qu'on prolonge de quelques minutes la durée de l'addition. Dans ces conditions, le précipité brun se produit encore, puis il se redissout progressivement et la liqueur se décolore peu à peu, mais elle ne donne pas naissance au liquide lourd caractéristique.

Je décrirai d'abord le précipité brun, puis les oxythiophènes, dont le mélange constitue le liquide dense observé.

I — PRÉCIPITÉ BRUN

Préparation. — A 5 gr. de thiophène dissous dans 150 cc. d'acide acétique cristallisable et portés à l'ébullition, j'ajoute en une fois 25 cc. d'eau oxygénée

à 6-7 vol. La liqueur se colore rapidement jusqu'au brun, perd peu à peu sa limpidité et, douze à quinze minutes après le début de l'ébullition, elle est entièrement opaque, de nuance chocolat. Le précipité ne se dépose qu'avec une extrême lenteur. Bien que la filtration soit également très lente, elle est cependant le meilleur moyen d'isoler le précipité.

Le rendement est sensiblement constant et voisin de 30 % du poids de thiophène employé.

Propriétés. — Le précipité, lavé et séché à 100°, fournit une poudre légère, de même nuance que le bioxyde de plomb, infusible, brûlant sans flamme, comme du charbon poreux. Elle est insoluble dans l'eau et dans presque tous les solvants organiques; l'acétone, le meilleur de ses solvants, n'en dissout qu'une partie, d'autant moins importante que l'oxydation est plus avancée, ce qui indique qu'on se trouve en présence d'un mélange. La solution cétonique ne laisse par évaporation qu'une pellicule entièrement amorphe.

Le corps brun se dissout intégralement à froid dans la soude et l'ammoniaque caustiques, dans les solutions de carbonate de soude, ainsi que dans l'aniline, en donnant des liqueurs brun foncé d'où les acides forts le reprécipitent en flocons; l'acide carbonique ne l'en reprécipite pas.

Traité par l'acide sulfurique nitreux, par la potasse et le chloroforme, par le réactif de Millon, il ne donne aucune des réactions des phénols; il ne fournit pas

de composé azoïque en présence de nitraniline et d'acide nitreux. Sa solubilité dans les alcalis ne doit donc pas être attribuée à une fonction phénolique.

Constitution. — La composition centésimale du précipité total varie avec la durée et l'intensité de l'oxydation : sa teneur en soufre diminue quand l'oxydation est plus énergique ou plus prolongée.

Pour une durée de quinze à vingt minutes, avec 300 cc. d'oxygène actif par gramme de thiophène, la composition est très voisine de celle qu'indique la formule $(C^4H^2SO)^n$:

ANALYSE

I. Matière 0,2465, H^2O : 0,0625, CO^2 : 0,4325.

II. Matière 0,074, SO^4Ba : 0,176.

Trouvé H : 2,81, C : 47,85, S : 32,66; calculé pour C^4H^2SO :
H : 2,04, C 48,98, S : 32,65.

Si on traite le corps brun par l'acétone et qu'on analyse la partie insoluble, on constate que sa composition est beaucoup plus constante que celle du produit total et se traduit par une formule voisine de la précédente; l'exposant seul diffère, probablement.

En résumé, ce mélange de composés incristallisables, dont il est impossible de déterminer le poids moléculaire, ne peut être identifié. Il n'est pas invraisemblable toutefois qu'on ait affaire à des polymères de monoxy et de dioxy-thiophènes.

Action du brome. — Dans un mémoire où ils étudient l'action de l'eau oxygénée sur le benzène ⁽¹⁾, Cross, Bevan et Heiberg décrivent un produit amorphe brun, dont ils disent : « Le produit amorphe... se laisse facilement transformer en un dérivé bromé cristallisé. D'après les observations que nous avons faites, il paraît s'agir d'un composé hydroxylé à 12 atomes de carbone, qui fixe facilement 3 atomes de brome... »

Étant donnée la fréquente similitude des propriétés du benzène et du thiophène, j'ai pensé que ce corps brun pouvait être l'analogue de celui que me fournit le thiophène. J'ai donc essayé d'obtenir un dérivé bromé de ce dernier.

Mais l'action du brome sur un mélange de précipités bruns provenant de différents essais ne m'a fourni qu'un corps amorphe, noirâtre, complètement dépourvu de brome.

S'il y a donc analogie entre les corps bruns issus du benzène et du thiophène — et il y a au moins analogie d'origine — elle ne s'étend pas à leur manière de réagir sur le brome.

II — S. OXYTHIOPHÈNES

Préparation. — Dans un ballon de 2 litres, muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 10 gr. de thiophène, 200 cc. d'acide acétique cristallisable, puis de

(1) *D. Ch. Ges.*, 1900, p. 2017.

l'eau oxygénée à 10-12 vol. qui trouble la solution; on ajoute alors de l'acide acétique pour redissoudre le trouble, puis encore de l'eau oxygénée et ainsi de suite alternativement jusqu'à ce qu'il y ait 1.000 cc. d'eau oxygénée. Le volume d'acide acétique nécessaire est de 400 à 450 cc.

La liqueur commence à jaunir dès l'ébullition, puis la coloration atteint le jaune franc et ne le dépasse pas. Après un temps qui varie de 45 à 75 minutes, on constate la présence de gouttelettes denses tombant du réfrigérant au fond du ballon, en même temps qu'à l'extrémité libre du réfrigérant l'odeur désagréable du thiophène est remplacée par une odeur éthérée caractéristique. Le volume du liquide lourd qui se rassemble sur le fond augmente assez vite, bien qu'il s'en dissolve continuellement. On peut constater cette dissolution en arrêtant l'ébullition : le produit n'étant plus entraîné par les vapeurs et condensé aussitôt en gouttelettes, ayant en un mot le temps de se dissoudre, disparaît peu à peu complètement. Quand le volume n'augmente plus, on cesse de chauffer, puis on renverse le réfrigérant et l'on distille. Le produit d'oxydation est entraîné par la vapeur d'eau avec la plus grande facilité et passe tout entier dans les 75 premiers centimètres cubes distillés.

On en recueille ainsi environ 3 cc., ce qui, étant donnée sa densité moyenne 1,3, représente environ 40 % du poids de thiophène mis en œuvre.

Après avoir ainsi rassemblé, de différentes opérations, 25 à 30 cc. du produit d'oxydation, on le décante

dans un entonnoir à robinet d'où on le fait tomber, à travers un petit filtre qui retient les dernières gouttes d'eau, dans un flacon contenant quelques fragments de chlorure de calcium fondu. Après vingt-quatre heures de contact, on le distille sur du sodium, dans un petit ballon, sous la pression atmosphérique.

Le produit d'oxydation sort généralement des opérations qui précèdent la distillation avec une coloration orangée ou rougeâtre qu'il présente fréquemment au sein même de la liqueur acétique où il se forme. Cette coloration est due à l'action de la lumière; elle disparaît à la distillation.

L'intervalle de températures dans lequel s'opère la distillation peut varier considérablement suivant la proportion d'eau oxygénée employée à l'oxydation. Avec environ 1.200 cc. d'oxygène actif par gramme de thiophène, on obtient un produit passant presque entièrement entre 125° et 145°; avec 1.500 cc. d'oxygène actif par gramme, la distillation ne commence qu'à 150° et presque tout passe de 160° à 165°. Mais lorsqu'on opère sur un mélange provenant d'essais variés, où l'oxydation a été tantôt modérée, tantôt intense, afin d'obtenir tous les produits auxquels elle peut donner naissance, la distillation suit une échelle de températures plus étendue, comprise entre les points extrêmes des deux précédentes. Le thermomètre monte très rapidement à 125°, puis lentement et régulièrement jusqu'à 165°.

J'ai fait une deuxième distillation et recueilli sépa-

rément les fractions 125°-145° et 145°-165°; puis j'ai dosé le soufre dans chacune d'elles.

La fraction 125 — 145° contenait 25,2 S %

La fraction 145 — 165° contenait 22,4 S %

J'ai fractionné de nouveau chacune des deux portions précédentes en les divisant aux points où le thermomètre marquait un ralentissement, car il n'y eut jamais de temps d'arrêt. J'eus ainsi les fractions :

128 — 134°, 134 — 150°, 150 — 157°, 157 — 162°

l'allure du thermomètre indiquant que les produits intéressants se trouvaient principalement en 128°-134° et 157°-162°.

Analyse et poids moléculaires. — Ces deux fractions analysées ont fourni les valeurs suivantes, correspondant aux formules $C^4H^4SO^2$ et $C^4H^4SO^4$ des *dioxy* et *tétroxy-thiophènes* :

Fraction 128-134°.

I. Matière 0,228, H^2O : 0,064, CO^2 : 0,3415;

II. Matière 0,1555, SO^4Ba : 0,310. Trouvé C. : 40,81, H : 3,12, S : 27,35; calculé pour $C^4H^4SO^2$: C : 41,38, H : 3,45, S : 27,58.

Fraction 157-162°.

I. Matière 0,2795, H^2O : 0,049, CO^2 : 0,330;

II. Matière : 0,169, SO^4Ba : 0,2615. Trouvé C : 32,20, H : 1,95 (1), S : 21,25; calculé pour $C^4H^4SO^4$: C : 32,43, H : 2,70, S : 21,62.

(1) L'hydrogène, contrairement à l'habitude, est en défaut notable sur la valeur théorique. C'est un résultat qu'on retrouvera fréquemment au cours de ce travail, et qui paraît spécial à l'analyse des composés sulfurés. On peut s'en convaincre en lisant le mémoire de

Fraction 128-134°.

Cryoscopie de solution benzénique à 1,553 % : $\Delta T = 0^{\circ}65$;
trouvé $M = 117$; calculé pour $C^4H^4SO^2$: 116.

Fraction 157-162°.

L'essai cryoscopique d'une solution à 2,78 % n'a pas fourni de valeur satisfaisante : $M = 252$. J'ai eu recours à la densité de vapeur, d'après la méthode de V. Meyer, avec un bain d'hydrocarbures (pétrole) bouillant à 250-260° :

Matière 0,225, $V = 35^{cc}$ l, $t : 19^{\circ}5$, $H = 752^{mm}$, $h = 17^{mm}$,
d'où $D = 5,495$ et $M = 158$; calculé pour $C^4H^4SO^4$: $M : 148$.

Les fractions analysées sont donc constituées, bien qu'elles distillent dans un intervalle de 5 et 6°, par des corps sensiblement purs.

Propriétés. — On a vu déjà que, lors du fractionnement, le thermomètre n'avait marqué aucun point fixe, mais seulement des ralentissements dans l'ascension du mercure. Cela tient vraisemblablement au poids trop faible de matière disponible, bien qu'il fût voisin de 30 gr. Il s'ensuit que le point d'ébullition des deux corps obtenus ne peut être déterminé avec précision, non plus que les autres constantes physiques. Il me paraît juste d'admettre, cependant, que l'erreur est au plus égale à 2°, si l'on prend comme point d'ébullition la température moyenne à laquelle distille la fraction reconnue sensiblement pure à l'analyse. On aura donc :

$C^4H^4SO^2$ éb. 130-132°

$C^4H^4SO^4$ éb. 159-160°

M. TABOURY : *Contribution à l'étude des composés sulfurés et sélénisés dans la série aromatique* (*Ann. Chim. et Phys.*, sept. 1908, p. 15-40), où les valeurs trop faibles de H sont également très nombreuses.

La densité a été déterminée par la méthode du flacon, à la température de 20°. Pour la raison exposée ci-dessus, je ne tiens compte que des deux premières décimales, par conséquent je ne calcule que la densité apparente :

$$\text{C}^4\text{H}^4\text{SO}^2 : \text{p. apparent } 2,462; \text{ p. apparent de l'eau } 1,954; \\ D_{20} = \frac{2,462}{1,954} = 1,26.$$

$$\text{C}^4\text{H}^4\text{SO}^4 : \text{p. apparent } 2,790; \text{ p. apparent de l'eau } 1,954; \\ D_{20} = \frac{2,790}{1,954} = 1,43.$$

Les deux oxythiophènes ont la plupart de leurs propriétés communes; aussi ne les séparerai-je pas dans leur description.

Ce sont deux liquides incolores, mais prenant rapidement une nuance rougeâtre à la lumière solaire, mobiles, d'odeur agréable, rappelant un peu, quand elle est diluée, celle des amandes amères, de saveur brûlante. Ils distillent sans décomposition sous la pression atmosphérique, et brûlent avec une flamme blanche fuligineuse. Ils sont encore liquides à — 25°. Ils sont insolubles dans l'eau, très solubles à froid dans tous les solvants organiques usuels. On peut laisser évaporer à la température ordinaire le plus grand nombre de ces solutions sans que les oxythiophènes se volatilisent.

Ils sont neutres au tournesol, insolubles dans les lessives alcalines qui ne les altèrent ni ne les colorent même à l'ébullition. Ils peuvent être distillés sur du sodium. Ils ne présentent aucune des réactions des

phénols et ne réagissent pas non plus avec la phénylhydrazine.

Ils donnent l'un et l'autre, avec la solution sulfurique d'isatine, la réaction caractéristique de l'indophénine, mais ils ne la donnent pas comme le thiophène, et cette différence pourra être utilisée pour déceler ce dernier dans le mélange avec ses produits d'oxydation, comme on le verra à propos de la réduction des oxythiophènes. Ceux-ci font virer l'isatine sulfurique au brun, puis au vert; par addition d'une très petite quantité d'eau, le vert passe au bleu franc, qu'un excès d'eau détruit (gris rosé terne).

Ils ne donnent pas de coloration caractéristique avec la solution acétique de phénanthrène-quinone en présence d'acide sulfurique (réaction de Laubenheimer) : la liqueur devient rouge, puis se trouble et brunit.

L'acide nitrique étendu ou concentré (36° B.) est sans action sur eux à froid; à 100° l'acide à 36° B. les attaque : il y a dégagement de vapeurs nitreuses et formation d'acide sulfurique aux dépens du soufre thiophénique; la molécule est donc partiellement détruite. A l'ébullition, l'attaque est plus vive encore et se manifeste par une déflagration; le résultat est le même, qualitativement. L'acide nitrique fumant agit de la même manière dès la température ordinaire. Il produit, en outre, une résinification partielle.

L'acide sulfurique à 66° B. dissout à froid les oxythiophènes et se colore en jaune d'or, puis passe au brun et dégage une odeur très forte et suffocante. Une addition d'eau détermine alors la précipitation

de flocons résineux jaunes ou bruns suivant la durée du contact. Avec l'acide fumant à 10 % d'anhydride, les phénomènes de décomposition sont semblables et seulement plus rapides.

Oxydation et réduction. — Que deviennent les oxythiophènes si l'on pousse jusqu'au bout leur oxydation par l'eau oxygénée? Quelques grammes du mélange des deux corps furent oxydés par de l'eau oxygénée pure à 25 vol. en liqueur acétique, jusqu'à disparition des gouttelettes denses. La solution précipitait abondamment par le chlorure de baryum; un dosage d'acide sulfurique permit de constater que la majeure partie des oxythiophènes avait été détruite. Un épuisement par le benzène ne fournit que 5 % de matières gommeuses (1). La liqueur acétique renfermait en outre une petite quantité d'acide formique.

La réduction des oxythiophènes a été essayée sur les deux termes séparément. J'ai employé successivement le zinc et l'acide acétique à froid et à l'ébullition, le zinc et l'acide chlorhydrique, puis l'étain et l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, l'amalgame de sodium et l'acide acétique, un courant de gaz sulfureux dans la solution acétique.

(1) Ces matières gommeuses, de même que l'acide sulfurique, ont été retrouvées dans tous les essais d'oxydation du thiophène par H^2O^2 ; ils sont les principaux produits d'oxydation si l'on opère avec de l'eau oxygénée à 25 vol. ou plus concentrée. Un échantillon de matière résineuse analysé contenait 2,2 % de soufre; son poids moléculaire (cryoscopie dans C^6H^6) était voisin de 300.

Aucun de ces agents n'a pu réduire le tétroxythiophène.

Le dioxythiophène a été ramené à l'état de thiophène par le zinc et l'acide acétique et probablement aussi, mais en très minime proportion, par l'amalgame de sodium et l'acide acétique.

Je me suis servi, pour déceler le thiophène dissous dans l'excès de ses produits d'oxydation, de sa réaction avec l'isatine. Le thiophène donne avec l'isatine en solution sulfurique à 0^{re} 5 ‰ une coloration verte intense passant au bleu par une très faible addition d'eau et fournissant une magnifique coloration violette par un excès d'eau. Les oxythiophènes donnent aussi du vert et du bleu dans les mêmes conditions, mais ces couleurs sont moins pures; de plus, le bleu est détruit ou ne donne que du violâtre terne par une large addition d'eau. Ces réactions ne sont pas modifiées quand on dissout dans le benzène les produits thiophéniques à examiner, et leur sensibilité est assez grande.

Je procédais ainsi : la liqueur réduite était, après filtration, agitée avec quelques centimètres cubes de benzène qui dissolvait tous les produits thiophéniques. Puis j'agitais dans un tube à essais 0,5 à 1 cc. de la solution benzénique avec 1 cc. de solution d'isatine. Au bout de une à deux minutes la coloration verte obtenue était déjà presque suffisante pour diagnostiquer le résultat. L'addition de 4 ou 5 gouttes d'eau, suivie d'agitation, puis de 3 ou 4 cc. d'eau avec nouvelle agitation, résolvait le problème. De nombreux

essais de contrôle ne m'ont jamais montré la méthode en défaut.

Constitution des oxythiophènes. Action du brome. —

Il était particulièrement intéressant de déterminer de quelle manière l'oxygène s'était fixé sur le noyau thiophénique. D'une part, l'absence totale de propriétés phénoliques indiquait nettement qu'il n'y avait point d'oxhydrile dans la molécule des oxythiophènes; d'autre part, l'exemple des oxydations de sulfures organiques à chaîne ouverte par l'eau oxygénée, avec obtention de sulfoxydes et de sulfones, invitait à croire que l'oxygène était tout entier soudé au soufre. Il fallait une expérience pour vérifier cette hypothèse.

La facilité avec laquelle on prépare le thiophène tétrabromé me fit choisir l'action du brome comme *experimentum crucis*. En effet, si tout l'oxygène est attaché au soufre, les quatre hydrogènes du noyau thiophénique sont libres, et il doit être encore possible de les substituer par du brome; si, au contraire, un ou plusieurs de ces hydrogènes sont liés à de l'oxygène ou substitués par lui, le brome ne se fixera pas sur les carbones correspondants; le nombre d'atomes de brome substitués indiquera donc la position des atomes d'oxygène (1).

(1) Il restait évidemment une troisième solution : l'oxygène fixé sur le soufre pouvait modifier les affinités de la molécule et empêcher plus ou moins la fixation du brome. Il fallait alors chercher une autre méthode.

J'ai fait l'essai sur le tétroxythiophène, d'abord parce que je l'avais en plus grande quantité, ensuite et surtout parce que, s'il était prouvé que les quatre oxygènes de ce dérivé sont fixés sur le soufre, le même mode d'attache serait *a fortiori* démontré pour les deux oxygènes du dioxythiophène.

3 gr. de tétroxythiophène sont introduits dans une capsule de porcelaine refroidie extérieurement. J'y ajoute, par petites portions, 20 gr. de brome, c'est-à-dire plus que n'en exige la formation du dérivé tétra-bromé. Il se dégage des torrents d'acide bromhydrique. Après vingt-quatre heures de contact, le liquide, où se sont formés des cristaux, est lavé à la potasse diluée, à plusieurs reprises, jusqu'à décoloration, puis à l'eau, et versé sur un petit filtre. Le liquide organique n'imprègne pas le papier, ce qui permet, après écoulement de l'eau, de séparer très facilement ce liquide des cristaux qu'il contient.

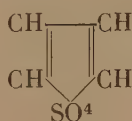
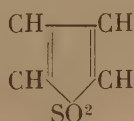
Ces cristaux, simplement exprimés dans du papier à filtres, sont très nets, en paillettes brillantes, légèrement jaunâtres en masse.

Le liquide est ambré. Traité par un nouvel excès de brome à froid, puis à chaud, il n'est le siège d'aucune réaction apparente. Purifié de nouveau comme précédemment, il a toujours le même aspect d'huile ambrée, lourde. Enfermé dans un flacon après dessiccation sur du chlorure de calcium fondu, il reste indéfiniment liquide. Mais,ensemencé d'un petit cristal, ou exposé à l'air, il cristallise lentement et fournit le produit solide déjà obtenu.

Dosage du Br.

I. Matière 0,114, AgBr: 0,220; II. Matière 0,1355, AgBr : 0,262. Trouvé : I. Br = 82,12; II. Br = 82,25; calculé pour $C^4Br^8SO^4$: Br = 81,63.

Ainsi, non seulement les quatre hydrogènes ont été substitués par du brome, mais la molécule s'est saturée par addition de quatre autres atomes de brome, formant ainsi le *tétrabromure de tétrabromotétroxythiophène*. Donc les hydrogènes étaient libres et tout l'oxygène était fixé sur le soufre. Les molécules des oxythiophènes doivent donc s'écrire :



J'ai proposé, à l'occasion d'un autre dérivé oxygéné semblable (¹), de désigner ces sortes de groupements sous le nom de *S. oxy. dérivés*. On a donc ici les *S. oxythiophènes*. On a l'habitude, en effet, de se servir du préfixe *oxy* pour désigner les phénols; il y aurait donc confusion si l'on ne précisait pas que c'est le soufre et non un carbone qui est oxydé. Il y a d'ailleurs un précédent dans la nomenclature des dérivés de l'azote.

Le *S. dioxythiophène* est donc une sulfone cyclique, présentant, comme les sulfones à chaîne ouverte, peu d'affinités. Quant au *tétroxythiophène*, son groupement

(1) *C. R.*, t. 154 (1912), p. 519.

> SO⁴ neutre en fait un corps auquel je ne sache pas qu'il existe d'analogie dans la série acyclique (1).

Dérivé bromé. — Le *tétrabromure de tétrabromotétr-oxythiophène*, purifié par cristallisation dans l'alcool, se présente sous la forme d'aiguilles blanches, fusibles à 65-66° en un liquide incolore. Il est soluble dans les solvants organiques usuels, insoluble dans les alcalis caustiques.

C'est le premier connu des dérivés bromés d'addition de la série thiophénique.

Il faut remarquer, à ce propos, qu'on n'a pu réussir jusqu'ici à obtenir le thiophène octobromé (2). Or, l'octobromé du tétroxythiophène se forme avec la plus grande facilité. Il faut en conclure que la fixation d'oxygène sur le soufre thiophénique confère à la molécule une grande aptitude à la saturation par le brome.

(1) D'assez nombreux essais d'oxydation par l'eau oxygénée — j'en rappelle quelques-uns dans l'Introduction — ont été effectués par différents auteurs sur des sulfures cycliques et ali-cycliques, dans des conditions identiques à celles où je me suis placé. Aucun d'eux n'a abouti à une molécule plus oxygénée que la sulfone correspondante au sulfure.

(2) L'octochlorothiophène est connu (C. WILLGERODT, *J. f. Pr. Ch.* [2], t. 33, p. 150).

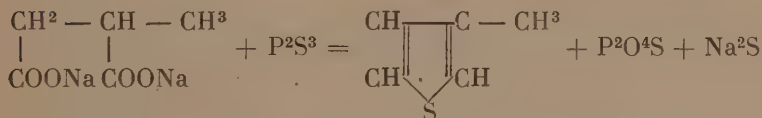
CHAPITRE II

β MÉTHYLTHIOPHÈNE

L'oxydation d'un méthylthiophène par l'eau oxygénée était évidemment destinée à résoudre cette question : l'action de l'oxygène se portera-t-elle sur la chaîne latérale, comme elle le fait par l'intermédiaire des autres oxydants, ou se portera-t-elle sur le noyau, comme dans le cas du thiophène?

L'expérience a répondu très nettement à la question : la chaîne latérale est restée intacte, et les produits d'oxydation obtenus sont les homologues supérieurs de ceux du thiophène.

Le méthylthiophène a été préparé par la méthode de Volhard et Erdmann (1). On chauffe par petites portions, dans une cornue, un mélange intime de pyrotartrate de sodium et de trisulfure de phosphore. La réaction est la suivante :



(1) *D. Ch. Ges.*, t. 18, p. 454.

C'est donc le β méthylthiophène que l'on obtient. On le purifie par des lavages à la soude et à l'eau et, après dessiccation sur du chlorure de calcium, on le distille sur du sodium (1).

Le dispositif de l'oxydation est exactement le même que pour le thiophène. J'ai employé de préférence de l'eau oxygénée titrant 15 ou 16 vol., mais, jusqu'à la concentration de 20 à 25 vol., le titre n'a qu'une médiocre importance.

De même que pour le thiophène, il y a une proportion critique d'oxygène actif, en deçà de laquelle on obtient un précipité brun amorphe, et au delà de laquelle se forment les oxythiitolènes. Cette proportion d'oxygène est d'ailleurs sensiblement deux fois plus faible que pour le thiophène et voisine de 0^{gr} 7 ou 500 cc. par gramme d'hydrocarbure.

I — PRÉCIPITÉ BRUN

Il apparaît dans les liqueurs faiblement oxydées, le plus souvent sous forme de flocons légers, quelquefois en masses gommeuses, filantes et de nuance plus sombre, presque noire.

Après dessiccation, il se présente avec l'aspect d'une poudre fine, brune, légère, incristallisable, décomposable par la chaleur, pratiquement insoluble dans les solvants organiques usuels, sauf l'acétone qui dissol-

(1) Le rendement en produit pur est faible : 20 % environ du rendement théorique.

vait sans résidu les quelques échantillons que j'ai obtenus. Il est soluble dans les alcalis caustiques, d'où les acides le reprécipitent en flocons.

Il peut se redissoudre dans la liqueur oxydée si la proportion d'eau oxygénée est voisine de la proportion critique; mais, dans ce cas, l'oxydation ne fournit pas d'oxythiitolènes ou n'en fournit que très peu.

II — S. OXY- β -MÉTHYLTHIOPHÈNES

Préparation. — La méthode à employer est la même que pour les oxythiophènes; elle s'en distingue cependant par quelques détails. Les oxythiitolènes se produisent en effet beaucoup plus rapidement que leurs homologues inférieurs, et leur destruction est de même très prompte pour peu que l'on prolonge outre mesure l'action de l'oxydant. Le meilleur rendement a été obtenu de la façon suivante :

Le méthylthiophène est dissous, par portions de 5 gr., dans l'acide acétique, à raison de 50 à 75 cc. d'acide par gramme d'hydrocarbure; puis l'eau oxygénée à 15 vol. environ est ajoutée à froid à la solution, et l'on chauffe. Dès qu'on atteint la température d'ébullition, le liquide commence à jaunir et l'on perçoit l'odeur des oxythiitolènes. On les voit apparaître en gouttelettes quelques minutes après, et le volume de ce liquide dense réuni sur le fond du ballon augmente très vite. En dix minutes, il atteint son maximum, pendant que la coloration de la solution, qui n'a pas dépassé le jaune clair, baisse et disparaît

presque. Il faut alors renverser aussitôt le réfrigérant et distiller, pour soustraire le produit d'oxydation à une action plus prolongée de l'eau oxygénée.

Quelques précautions qu'on prenne d'ailleurs, on ne peut jamais empêcher qu'une partie des produits thiophéniques soit détruite par l'agent oxydant : on en retrouve les débris sous forme d'acide sulfurique, qui peut servir à mesurer l'importance de cette destruction, et d'une matière résineuse contenant elle aussi du soufre. Dans un essai où l'oxydation a été prolongée à dessein pendant une heure et demie, la proportion de soufre transformé en acide sulfurique s'est élevée à 40 % du soufre total du thiotolène.

Dans les meilleures conditions, on peut recueillir en oxyméthylthiophènes 70 à 75 % du poids de méthylthiophène employé.

Les deux oxyméthylthiophènes sont plus faciles à obtenir séparément que leurs homologues inférieurs, bien qu'il ne paraisse pas possible de préparer l'un ou l'autre absolument sans mélange. On obtient à peu près exclusivement le dérivé dioxygéné en employant environ 1 gr. (700 cc.) d'oxygène actif par gramme d'hydrocarbure, et le dérivé tétr oxygéné en faisant agir 2^{gr}5 (1.800 cc.) d'oxygène par gramme d'hydrocarbure.

On les purifie par décantation, dessiccation sur le chlorure de calcium fondu, distillation et fractionnement sur du sodium.

On sépare ainsi deux fractions qui distillent :

la première, de 160 à 175°, avec ralentissement bien marqué de 167 à 171°;

la seconde, de 182 à 192°, avec ralentissement net de 185 à 189°.

De même que pour le thiophène, je n'ai jamais disposé d'un volume de produit assez grand pour obtenir un arrêt complet de la colonne mercurielle.

Analyse. — Les analyses effectuées sur les portions centrales de ces produits montrent d'ailleurs leur suffisante pureté et permettent de leur assigner les formules $C^5H^8SO^2$ et $C^5H^8SO^4$ correspondantes aux *dioxy* et *tétroxyméthylthiophènes*.

Fraction 167-171°.

I. Matière 0,1995, H^2O : 0,0763, CO^2 : 0,336;

II. Matière 0,1325, SO^4Ba : 0,235. Trouvé H : 4,25, C : 45,95, S : 24,35; calculé pour $C^5H^8SO^2$: H : 4,61, C : 46,15, S : 24,61.

Fraction 185-189°.

I. Matière 0,216, H^2O : 0,062, CO^2 : 0,2925;

II. Matière 0,124, SO^4Ba : 0,175. Trouvé H : 3,18, C : 36,93, S : 19,40; calculé pour $C^5H^8SO^4$: H : 3,71, C : 37,03, S : 19,75.

Poids moléculaires, déterminés par cryoscopie de solutions benzéniques :

Fraction 167-171°.

Solution à 1,85 %; $\Delta T = 0,717$; trouvé $M = 126,5$; calculé pour $C^5H^8SO^2$: 130.

Fraction 185-189°.

Solution à 2,05 %; $\Delta T = 0,65$; trouvé $M = 154,5$; calculé pour $C^5H^8SO^4$: 162.

Propriétés. — Les oxy- β -méthylthiophènes sont des liquides d'odeur agréable, incolores quand ils sont fraîchement distillés, jaunissant rapidement à la

lumière. Leur point d'ébullition sous 760 mm. est situé vers 169° pour le dioxy, vers 187° pour le tétroxy. L'un et l'autre sont encore liquides à —20°. Le premier a pour densité, à + 13°, 1,25; le second, 1,37 à la même température.

Ils sont insolubles dans l'eau, très solubles à froid dans tous les solvants organiques usuels.

Ils sont insolubles dans les alcalis caustiques, qui ne les altèrent pas, même à l'ébullition. Ils ne présentent aucune des réactions des phénols.

L'acide sulfurique à 66° B. froid les dissout et se colore en orangé. A chaud, il les décompose et les résinifie. L'acide fumant à 10 % d'anhydride produit à froid la même décomposition. Les solutions sulfuriques d'isatine donnent encore avec ces dérivés oxygénés une coloration verte intense qui vire au bleu par addition d'un peu d'eau et qu'un excès d'eau détruit. La phénanthrène-quinone ne donne pas de coloration caractéristique.

L'acide nitrique à 36° B. est sans action à froid sur les oxythiitolènes. A 100°, il les attaque rapidement et les détruit en partie en formant de l'acide sulfurique, pendant qu'une autre partie, si l'oxydation n'est pas trop prolongée, est transformée en dérivé nitré. Même étendu de la moitié de son volume d'eau, l'acide à 36° B. exerce encore son action oxydante destructive.

La réaction avec l'acide nitrique fumant à la température ordinaire est presque explosive. On peut la modérer en refroidissant extérieurement l'acide par de la glace et en y faisant tomber goutte à goutte les

oxyméthylthiophènes. Dans ces conditions, il ne se forme plus trace d'acide sulfurique. La solution nitrrique obtenue se trouble par l'eau et on extrait, par agitation avec de la benzine, un *dérivé nitré* qui, lavé au carbonate de soude et à l'eau, se présente sous forme d'un produit orangé, semi-liquide, ne se concrétant pas à — 20°, émettant des vapeurs très piquantes dont l'odeur rappelle vaguement celle du nitro-benzène, et décomposable par la chaleur. Il est un peu soluble dans l'eau, soluble dans les alcalis caustiques, et ses solutions, jaunes ou orangées, présentent encore pour une très grande dilution une coloration très intense. Il teint la peau en orangé. Ces propriétés sont vraisemblablement celles d'un dérivé polynitré. Je n'ai pu disposer d'assez de matière pour l'analyser.

La réduction des oxyméthylthiophènes a été tentée dans les mêmes conditions que celle des oxythiophènes, mais sans fournir aucun résultat positif. Il était impossible de songer, à cause de la rareté de la matière, à diagnostiquer la formation du méthylthiophène autrement que par les réactions colorées qu'il donne avec l'isatine. Je n'ai pu déceler de différence appréciable entre les colorations produites par les oxyméthylthiophènes avant et après l'essai de réduction.

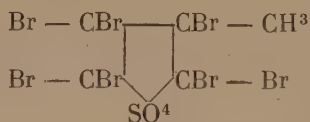
Constitution. Action du brome. — Les propriétés si semblables des oxythiophènes et des oxythioto-lènes permettaient de prévoir *a priori* l'identité de leur constitution. Le fait a été mis en évidence par l'action du brome.

1^{gr} 5 du tétroxy-β-méthylthiophène, refroidi extérieurement par de l'eau, a été additionné peu à peu de 10 gr. de brome. Il s'est d'abord produit une vive effervescence accompagnée d'un dégagement très abondant d'acide bromhydrique; l'addition de la seconde moitié du brome n'a pas produit de réaction apparente. Après un contact de 24 heures, le produit, qui était resté liquide, a été lavé à la potasse, puis à l'eau, séché sur du chlorure de calcium et filtré sur un petit filtre sec. Il s'est présenté alors sous forme d'un liquide ambré, lourd, cristallisant vers — 20° et reprenant l'état liquide avant 0°.

Le dosage du brome a fourni le résultat suivant :

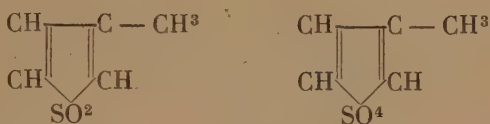
Matière 0,141, AgBr : 0,259; trouvé Br : 77,56; calculé pour C⁵H³Br⁷SO⁴ : 77,88.

Le pourcentage de brome indique très nettement qu'on a affaire au dérivé tétrabromé d'addition du téroxyméthylthiophène tribromé dans le noyau, soit au *tétrabromure de tribromo-tétroxy-β-méthylthiophène* :



La chaîne latérale est restée intacte sous l'action du brome, comme il fallait s'y attendre, la réaction ayant lieu à froid, et le brome s'est substitué aux trois hydrogènes libres. Les produits d'oxydation du β-mé-

thylthiophène sont donc des *S. oxy-β-méthylthiophènes*.



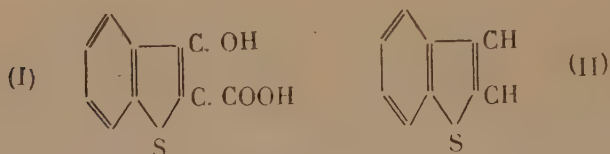
Il faut noter encore une fois l'aptitude remarquable à l'addition du brome que confère au noyau thiophénique la fixation d'oxygène sur son soufre. Le dérivé heptabromé du méthylthiophène est inconnu. Le brome réagissant à froid et en excès sur le thiotolène fournit seulement le substitué tribromé dans le noyau.

Dérivé bromé. — Le tétrabromure de tribromotétr-oxy-β-méthylthiophène se présente habituellement sous la forme d'un liquide jaune, limpide, assez mobile, dont les vapeurs sont extrêmement piquantes pour les yeux qu'ils injectent de sang en moins de deux minutes. Refroidi vers -20° , il se prend en masse cristalline jaune pâle qui, réchauffée lentement, fond à -8° . Il reste habituellement en surfusion jusque vers -15° . Il ne distille pas sans décomposition sous la pression atmosphérique. Il est soluble à froid dans le benzène, l'éther sulfurique et l'éther de pétrole, peu soluble dans l'acide acétique et très peu dans l'alcool. Il colore en rouge l'acide sulfurique et ne donne rien de plus par addition d'isatine.

CHAPITRE III

THIONAPHTÈNE

Préparation du thionaphtène. — Le meilleur procédé d'obtention de cet hydrocarbure consiste à réduire, à l'ébullition, le sel de sodium de l'acide oxythionaphtène-carbonique (1).



L'acide perd à l'ébullition une molécule d'anhydride carbonique, et le phénol restant, l'oxythionaphtène, fournit par réduction le thionaphtène (II).

Le sel de sodium employé était le produit commercial à 20 % de thionaphtène, qui m'a été gracieusement procuré par la maison Kalle & Co, de Biebrich.

Le dispositif était celui de Friedlænder (1) : « Le sel de sodium est dissous dans 10 à 15 parties d'acide acétique et bouilli environ deux heures avec un excès de poudre de zinc, au réfrigérant à reflux..... On sature

(1) *D. Ch. Ges.* (1908), t. 41, p. 230.

ensuite avec une lessive de soude concentrée et on distille à la vapeur d'eau. L'oxythionaphtène non attaqué reste dans la solution alcaline, pendant que le thionaphtène passe avec la vapeur d'eau... et, par refroidissement, se congèle en une masse concrète et cristallisée... »

J'avais employé pour mes premiers essais du zinc métallique en poudre assez fine. Le rendement était mauvais. Il a plus que doublé quand j'ai opéré avec du gris de zinc. Il s'est élevé dans les meilleurs cas à 55 % du rendement théorique.

Le thionaphtène ainsi obtenu est très sensiblement pur sans autre traitement. Il titre 23,45 % de soufre au lieu de 23,9.

Action de H^2O^2 . — Le thionaphtène en solution acétique à 1 % est additionné d'eau oxygénée à 10-12 vol. et porté à l'ébullition. La liqueur, qui s'est d'abord colorée en jaune, se décolore bientôt complètement et l'on peut, après quelques minutes, percevoir une odeur éthérée à l'extrémité du réfrigérant. Il n'y a ni précipitation, ni condensation quelconque. La distillation n'entraîne non plus aucun produit d'oxydation.

Épuisée par agitation avec du benzène, la liqueur oxydée, préalablement étendue d'eau, fournit un extrait mi-résineux, mi-cristallin, que l'on peut débarrasser de la matière résineuse par des cristallisations dans l'éther sulfurique. On obtient ainsi des aiguilles incolores fusibles vers 140°.

J'ai fait varier dans une large mesure la proportion

d'eau oxygénée employée, depuis 0^{gr} 5 jusqu'à 8 gr. d'oxygène actif par gramme de thionaphtène, sans modifier la nature du produit d'oxydation. Le rendement n'en a pas davantage été changé et s'est maintenu, dans tous les essais, voisin de 35 % du poids d'hydrocarbure. L'oxydation est achevée en une heure au plus.

Les cristaux obtenus sont toujours accompagnés, dans cette préparation, d'une quantité à peu près égale de matière résineuse fluide, ainsi que d'une petite quantité d'acide sulfurique; il y a par conséquent destruction d'une partie du thionaphtène soumis à l'oxydation. C'est là d'ailleurs un fait commun à presque tous les composés thiophéniques.

Le corps fusible vers 140° est soluble dans l'eau, beaucoup plus à 100° qu'à la température ordinaire; aussi l'eau est-elle le meilleur solvant à employer pour purifier ce produit par cristallisation fractionnée. J'ai obtenu ainsi des aiguilles fusibles à 142-143° (corr.) dont l'analyse a fourni les données suivantes :

ANALYSE

I. Matière 0,2685, H²O : 0,091, CO² : 0,655;

II. Matière 0,108, SO⁴Ba : 0,155. Trouvé H : 3,76, C : 56,98, S : 19,71; calculé pour C⁶H⁸SO² : H : 3,61, C : 57,83, S : 19,27.

Le poids moléculaire a été déterminé par cryoscopie d'une solution benzénique à 1,27 % (presque saturée à + 5°) :

$\Delta T = 0^{\circ}38$, M = 164; calculé pour C⁶H⁸SO² = 166.

Ce composé est donc bien un *dioxythionaphtène*.

Dans l'espoir d'obtenir un dérivé tétroxygéné, comparable à ceux qu'avaient fournis le thiophène et le thiotolène, j'ai soumis le thionaphtène à des oxydations énergiques et prolongées, employant de l'eau oxygénée à 25 vol. en proportion telle qu'il y ait jusqu'à 22 gr. d'oxygène actif par gramme d'hydrocarbure, et continuant l'ébullition pendant cinq heures. Je n'ai réussi qu'à diminuer le rendement en dioxythionaphtène et augmenter la proportion de matières résineuses; je suis même arrivé à ne produire que de la résine. Il faut donc admettre que l'eau oxygénée ne peut fournir dans ces conditions que le dérivé dioxygéné, qu'une oxydation trop intense ou trop prolongée détruit.

Propriétés et constitution. — Le dioxythionaphtène est fusible à 142-143°; il est sublimable et ne distille pas sans décomposition sous la pression atmosphérique; il est difficilement entraînable par la vapeur d'eau. Il est soluble dans l'eau, le benzène, l'alcool, l'éther sulfurique, l'éther de pétrole, l'acide acétique, le chloroforme, le chlorure de carbone, l'acétone. Tous ces solvants le dissolvent assez bien à chaud, mais, à part le chloroforme et l'acétone, très peu à la température ordinaire.

L'acide sulfurique à 66° B. froid le dissout sans coloration; l'addition d'isatine ne produit aucune coloration caractéristique. D'ailleurs, le thionaphtène lui-même ne fournit pas avec l'isatine la réaction de l'indophénine. Le réactif de Laubenhaimer est également sans action.

Les solutions de dioxythionaphtène sont neutres au tournesol. Les cristaux sont insolubles dans les alcalis caustiques; la lessive de soude à température d'ébullition ne les altère pas.

Il est donc évident que l'oxygène fixé sur le thionaphtène par l'eau oxygénée ne fait pas partie d'un oxhydrile phénolique.

Il n'appartient pas davantage à une fonction quinone vraie : le produit fusible à 143° n'en a ni les propriétés physiques habituelles, ni le pouvoir oxydant. Mise en présence d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique, d'après le procédé de Denigès (1), la solution alcoolique des cristaux ne met pas trace d'iode en liberté.

Cet oxygène n'est pas non plus de l'oxygène cétonique : le dioxythionaphtène ne réagit pas avec la phénylhydrazine. D'ailleurs, la dicétone du thionaphtène est connue; elle a été préparée par Friedländer et ses collaborateurs (2) et se présente en prismes jaunes fusibles à 221°.

La seule position possible pour l'oxygène acquis par le thionaphtène est donc d'être fixé sur le soufre. C'était aussi l'hypothèse la plus plausible *a priori* : on a ainsi un *S. dioxythionaphtène*, comparable aux *S. dioxythiophène* et *S. dioxyméthylthiophène*, auxquels il ressemble par son caractère neutre et l'absence

(1) *Précis de Chimie analytique* (1903), p. 518.

(2) FRIEDLÄNDER, BEZDRIK et KÖNIGER, *D. Ch. Ges.*, t. 41 (1908), p. 227-242.

de propriétés conférées à la molécule d'hydrocarbure par l'addition d'oxygène.

Action du brome. — Il était intéressant de savoir si l'affinité pour le brome manifestée par les oxythiophènes et oxythiotolènes se retrouverait chez le S. dioxythionaphtène, et s'il donnerait lui aussi un dérivé bromé d'addition.

1 gr. de dioxythionaphtène a été traité à froid par du brome, en quantité juste suffisante (2^{gr} 5) pour se substituer à deux atomes d'hydrogène. Il ne s'est pas dégagé d'acide bromhydrique : la substitution n'a donc pas eu lieu.

Le mélange, après contact de trente minutes, est débarrassé de l'excès de brome : il reste un sirop jaune-brun pâle, se concrétant très lentement et finissant par se prendre en masse. Cette dernière, reprise par l'eau bouillante, cristallise par refroidissement et fournit des cristaux pas très nets, fusibles vers 160°, dont le poids sec représente 135 % du poids de dioxythionaphtène. Il s'est donc fait un produit d'addition.

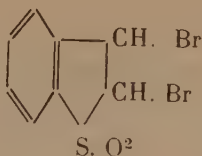
La totalité des cristaux est introduite dans 10 cc. d'acide acétique avec 5 gr. de brome et abandonnée sous cloche pendant dix-huit heures à la température ordinaire. La solution est évaporée à sec et le résidu séché à 100°. Il est formé d'une croûte cristalline blanche, souillée d'une très petite quantité de matière gommeuse brune, que je purifie par cristallisation dans l'eau. La purification est d'ailleurs entravée par la matière résineuse, difficile à éliminer.

On obtient néanmoins une première fraction bien pure, fusible à 168-170°, qui fournit les données suivantes :

Dosage du Br. — Matière 0,046, AgBr : 0,053; trouvé Br : 49,03; calculé pour $C^8H^6SO^2Br^2$: Br = 49,08.

Poids moléculaire. — Cryoscopie d'une solution benzénique à 0,493 % : $\Delta T = 0^{\circ} 075$; trouvé M = 322,1; calculé pour $C^8H^6SO^2Br^2$: 326.

On a donc bien un dérivé dibromé d'addition. Par analogie avec les composés homologues du thiophène et du thiotolène, il est indiqué d'admettre que les deux atomes de brome sont attachés aux carbones libres du noyau thiophénique, et la formule doit s'écrire :



Le *dibromure de S. dioxythionaphène* est donc un nouvel exemple de la remarquable facilité avec laquelle les dérivés thiophéniques à soufre oxydé forment des dérivés bromés d'addition.

On ne connaît pas, en effet, de bromure du thionaphène.

Dérivé bromé. — Le dibromure de S. dioxythionaphène est blanc, en fines aiguilles fusibles à 168-170°. Il est soluble dans l'eau bouillante, le benzène, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'acide acétique, très

peu soluble dans l'alcool, l'éther sulfurique et l'éther de pétrole. Il est insoluble dans les alcalis caustiques et dans l'acide sulfurique à 66° B. froid.

Dérivé nitré. — L'acide nitrique à 36° B. dissout le S. dioxythionaphtène, l'oxyde et le résinifie.

L'acide fumant le dissout instantanément. La solution ne précipite pas par addition d'eau, mais, abandonnée quelques heures à froid, elle laisse déposer des cristaux brillants, légèrement colorés en jaune. La solution épuisée par le benzène fournit une nouvelle quantité des mêmes cristaux, faciles à purifier par cristallisation dans l'acide acétique. Séchés à 100°, ils fondent à 187-188°.

Le défaut de matière ne m'a pas permis d'y doser l'azote. Un dosage de soufre et la cryoscopie d'une solution benzénique ont fourni les données suivantes :

I. Matière 0,0505, SO^4Ba : 0,054; trouvé S : 14,68; calculé pour $\text{C}^8\text{H}^5(\text{NO}^2)\text{S.O}^2$: S : 15,16.

II. Solution à 0,29 %; $\Delta T = 0^{\circ}06$; trouvé M = 237; calculé pour $\text{C}^8\text{H}^5(\text{NO}^2)\text{S.O}^2$: M = 241.

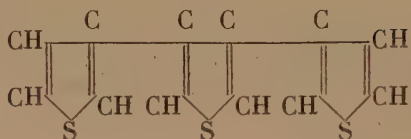
Il ne semble pas téméraire de penser que le corps obtenu est le *mononitro-S. dioxythionaphtène*.

Il se présente en tables clinorhombiques jaune pâle, très peu solubles dans l'eau, dans le benzène et l'alcool froids, solubles dans l'éther, le sulfure de carbone et l'acide acétique. Ces solutions virent au rouge faible sous l'action des alcalis et teignent la laine en rouge très pâle.

CHAPITRE IV

TRITHIÉNYLE

Le trithiényle ⁽¹⁾, de formule



a été découvert par M. Ad. Renard dans les produits de la pyrogénéation d'un mélange de vapeurs de soufre et de benzène à la température du rouge ⁽²⁾. On l'extrait par épuisement de la masse pyrogénée, et la purification, qui est pénible, se fait par voie de cristallisation fractionnée. Le rendement en est d'ailleurs extrêmement faible, à peine 0,5 % du poids de benzène mis en œuvre.

Aussi n'aurais-je pas choisi ce composé pour étudier la façon dont il se comporte avec l'eau oxygénée, si M. Renard n'avait très aimablement mis à ma disposition tout ce qui lui en restait. Cette provision pesait

(1) J'ai fait remarquer ailleurs, avec la permission de M. Renard, qu'il aurait été plus exactement nommé *dithiénylthiophène*.

(2) *C. R.*, t. 112 (1891), p. 49.

environ 5 gr. C'est dire qu'il ne m'a pas été possible d'étudier la constitution des produits d'oxydation obtenus.

Le trithiényle était en aiguilles jaunâtres fusibles à 147°; il contenait encore une petite quantité de soufre libre, très difficile à éliminer complètement, et dont une partie se séparait lors de la dissolution des cristaux dans l'acide acétique. J'avais d'abord négligé d'enlever la très minime proportion de ce soufre qui était entrée en solution acétique avec le trithiényle. Je ne tardai pas à constater qu'il était entraîné par les produits d'oxydation du composé thiophénique, et que la purification de ces derniers était plus difficile encore que celle du trithiényle lui-même. Je commençai donc par soumettre le trithiényle à une série de cristallisations fractionnées qui me donnèrent finalement des aiguilles très légèrement ambrées, presque incolores, fusibles vers 159°. Le point de fusion du trithiényle (147° d'après M. Renard) doit donc être rectifié; il est certainement très voisin de 160°.

Action de H^2O^2 . — Le trithiényle fournit deux termes d'oxydation par l'eau oxygénée. Je ne crois pas qu'on puisse produire l'un sans l'autre. Mais, en faisant varier la proportion d'oxygène actif et la durée d'oxydation, on peut donner la prédominance à l'un ou à l'autre. Comme, en outre, le terme le plus oxygéné est très peu soluble dans l'acide acétique dilué, il se sépare spontanément dans un état de pureté très

satisfaisant. Quant au premier terme d'oxydation, il faut le précipiter par l'eau de la liqueur oxydée; par conséquent, il a fallu chercher par tâtonnement quel était le moment convenable à cette précipitation. J'ai pu néanmoins l'obtenir suffisamment pur.

Le trithiényl, en solution acétique à 1 ou 2 %, portée à l'ébullition, est additionné d'eau oxygénée à 10-12 vol., en quantité telle qu'on ait moins de 500 cc. d'oxygène actif par gramme de trithiényl si l'on veut obtenir surtout le dérivé dioxygéné, plus de 500 cc. d'oxygène actif si l'on veut préparer le dérivé tétr oxygéné. Il y a d'ailleurs une certaine proportion que l'on ne peut dépasser sans précipiter le trithiényl de sa solution acétique.

La solution prend une coloration jaune pas très accentuée puis redevient à peu près incolore. On ne remarque rien de plus tant que dure l'ébullition.

Si on cesse de chauffer après un temps variable entre quinze et trente minutes suivant la proportion d'oxygène ajouté, et qu'on laisse refroidir la liqueur, il ne s'y fait aucun dépôt spontané. Mais une addition de quatre ou cinq volumes d'eau y détermine la formation d'un précipité blanc : c'est le dérivé dioxygéné.

Si on prolonge l'ébullition pendant trente à soixante minutes, toujours suivant la proportion d'oxygène actif, et qu'on laisse ensuite refroidir lentement la liqueur, on voit s'y produire une cristallisation en buissons blancs formés de fines aiguilles groupées en arborescences : c'est le dérivé tétr oxygéné.

La liqueur oxydée, débarrassée par filtration de ces cristaux, est encore précipitable par un grand excès d'eau : la poudre cristalline qui se dépose alors est un mélange des deux produits d'oxydation, d'autant plus riche en dérivé tétr oxygéné que l'action oxydante a été plus prolongée.

Le rendement a été de 60 à 70 % du poids de tri-thiényle pour le dérivé dioxygéné; il a atteint 90 % pour le tétr oxygéné.

I — DÉRIVÉ DIOXYGÉNÉ

La poudre blanche précipitée par l'eau de la liqueur modérément oxydée, lavée à l'eau et séchée à 100°, fond vers 210°. Par dissolution dans le benzène on en sépare une très minime proportion d'un autre corps blanc, à peu près insoluble, fusible vers 220°. La solution benzénique fournit ensuite par cristallisations successives des fractions de plus en plus pures, dont le point de fusion s'élève jusqu'à 231-233° (corr.) et s'y fixe.

L'analyse a donné les valeurs suivantes :

I. Matière 0,224, H²O : 0,0685, CO² : 0,474; II. Matière 0,124, SO⁴Ba : 0,231. Trouvé H : 3,41, C : 57,73, S : 25,58; calculé pour C¹²H⁸S²O² : H : 3,22, C : 58,06, S : 25,80.

La cryoscopie d'une solution benzénique a confirmé ce résultat :

Solution à 1,73 %; $\Delta T = 0^{\circ}325$; trouvé M : 260; calculé pour C¹²H⁸S²O² : 248.

Le premier terme d'oxydation est donc un dérivé dioxygéné. Mais la molécule a perdu un atome de soufre. Il ne reste donc plus que deux noyaux thio-phéniques. Lequel a disparu? Celui du milieu, vraisemblablement, à cause de la symétrie de la molécule. Il est très probable aussi que ce groupe central est resté cyclique; l'ouverture de la chaîne aurait provoqué soit une scission de la molécule, soit la formation de chaînons à oxygène cétonique ou acide. Quant à l'oxygène qui remplace le soufre dans la formule globale, on peut supposer sans invraisemblance qu'il fait partie, pour l'un des deux atomes du moins, du nouveau noyau médian, puisque la molécule n'a acquis, du fait de la fixation de cet oxygène, aucune affinité nouvelle. Il ne m'a d'ailleurs pas été possible, pour la raison que j'ai dite plus haut, de vérifier expérimentalement ces hypothèses.

Le dérivé dioxygéné du trithiényle fond à 231-233° (corr.) et se volatilise au delà de 300°. Il se sublime péniblement. Il est complètement insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool, l'éther sulfurique, l'éther de pétrole, le sulfure de carbone, soluble dans le benzène, l'acide acétique et le chloroforme. On peut l'obtenir en prismes incolores assez volumineux par évaporation lente de sa solution benzénique. Il est neutre au tournesol. Les alcalis aqueux sont sans action sur lui, même à l'ébullition. L'acide sulfurique à 66° B. est sans action à froid; à 100° il le dissout. L'acide nitrique à 36° B. le dissout à froid. Il ne donne aucune réaction colorée avec l'isatine ou la phénanthrène-quinone.

II — DÉRIVÉ TÉTROXYGÉNÉ

Les cristaux obtenus sous forme de buissons blancs par refroidissement de la liqueur acétique oxydée fondaient nettement à 312-313°, lorsque j'employais tel quel le trithiényle de M. Renard. Or, c'est exactement le point de fusion trouvé par ce savant pour le composé auquel il attribue la formule



et qu'il a obtenu par oxydation du trithiényle au moyen d'acide nitrique fumant, à 150°, ou d'acide chromique en solution acétique (1). L'examen des propriétés de mes cristaux me démontra l'identité des deux produits. Le deuxième terme d'oxydation par l'eau oxygénée est donc un *dérivé tétroxygéné*, déjà décrit et dont j'ai trouvé les propriétés bien conformes à celles qu'avait vues M. Renard.

Mais son trithiényle n'étant pas parfaitement pur, et le soufre qu'il contient étant retenu par les produits d'oxydation, le point de fusion était à reviser. En effet, des cristaux obtenus par oxydation de trithiényle purifié et fractionnement dans le benzène ont fondu aux environs de 338° (corr.).

M. Renard n'a pas publié d'analyse du dérivé tétr-oxygéné. J'ai trouvé, pour un échantillon fondant à 330-332° :

Matière 0,135, SO^4Ba : 0,231; trouvé S : 23,50; calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^3\text{S}^2\text{O}^4$: 22,86.

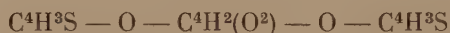
(1) *C. R.*, t. 112 (1891), p. 49.

Le poids moléculaire a été déterminé par cryoscopie d'une solution naphthalénique :

Solution à 0,48 %; $\Delta T = 0^{\circ}12$; $K = 69$ (EYKMAN); trouvé $M : 276$; calculé pour $C^{12}H^8S^2O^4 : 280$.

J'ai essayé de fixer du brome sur ce dérivé tétroxygéné. Le trithiényle lui-même peut fournir, suivant le traitement qu'on lui fait subir, un dérivé tribromé de substitution ou un hexabromé d'addition (Ad. Renard). L'exemple des dérivés S. oxygénés des hydrocarbures thiophéniques étudiés dans la première partie de cet exposé me faisait espérer obtenir un bromé d'addition du dérivé tétroxygéné. Il n'en a rien été et l'action d'un excès de brome à froid, puis à chaud, a laissé la molécule intacte.

M. Ad. Renard a pensé que la formule du dérivé tétroxygéné « peut être représentée de la façon suivante » :



Cette manière de voir, qui n'est d'ailleurs donnée que comme hypothèse, ne préjuge rien de précis sur la nouvelle constitution du groupe médian de la molécule. Mais elle a le tort de supposer sans preuve une nouvelle liaison entre les trois noyaux, par l'intermédiaire des atomes d'oxygène. Ces noyaux ne sont unis, dans la molécule du trithiényle, que par les carbones, et rien n'indique l'existence d'une autre liaison après oxydation. Il paraît plus prudent, jusqu'à ce que l'expérience ait éclairé la question, de s'abstenir d'hypothèses au sujet de la constitution de ces dérivés oxygénés.

CHAPITRE V

DITHIÉNOBENZÈNE

Les oxydants les plus habituellement employés détruisent complètement la molécule du dithiéno-benzène. L'acide chromique en solution acétique fait passer tout le soufre thiophénique à l'état d'acide sulfurique. Le permanganate de potasse, l'oxydant par excellence des molécules thiophéniques, le détruit aussi, soit en liqueur acide, soit en liqueur alcaline.

L'eau oxygénée agit de même, à forte concentration. Mais, au titre commercial de 10-12 vol., si elle fait encore passer à l'état d'acide sulfurique une partie du soufre thiophénique, d'autant plus importante que l'oxydation est plus prolongée, son action se traduit surtout par une fixation d'oxygène sur la molécule.

La solution acétique des cristaux rouges, de concentration voisine de 1 %, est additionnée d'eau oxygénée à 10-12 vol., en proportion telle qu'il y ait à peu près poids égaux de composé thiophénique et d'oxygène actif. Cette proportion n'a d'ailleurs rien de rigoureux. La liqueur est portée à l'ébullition. La coloration, primitivement rouge, passe rapidement au brun, puis au jaune d'or, qu'elle atteint en dix à quinze mi-

nutes. On peut constater en même temps que des prises d'essai, faites par exemple de trois en trois minutes, donnent par addition d'eau des précipités de moins en moins abondants, qui ne se produisent plus dans les liqueurs prélevées après vingt-cinq à trente minutes d'ébullition. Puis la solution jaune vire de nouveau au rouge, assez rapidement, garde cette coloration pendant dix à quinze minutes, et revient ensuite lentement au jaune qui ne se modifie plus, quelle que soit la durée ultérieure de l'oxydation.

Si l'on étudie les précipités produits par l'eau dans la liqueur oxydée, pendant le premier quart d'heure d'ébullition, on constate qu'ils contiennent du dithiénobenzène tant que la solution précipitée n'a pas atteint la coloration jaune d'or. Par ailleurs, peu de temps après l'établissement de cette teinte, la liqueur cesse d'être précipitable. Si l'on profite de cet intervalle de trois à cinq minutes pour ajouter à la liqueur oxydée un volume d'eau au moins égal au sien, on voit se former un précipité d'abord semblable à un trouble, qui se rassemble peu à peu et apparaît formé de très fines aiguilles brillantes, souvent nuancées de jaunâtre rosé. Isolés par filtration, ces cristaux, lavés à l'eau et séchés à 100°, fondent vers 130°. Ils sont sensiblement purs sans autre traitement. Le rendement oscille autour de 60 % du poids de dithiénobenzène.

Quand on pousse plus loin l'oxydation et qu'on laisse la liqueur passer du jaune au rouge et revenir au jaune, on ne peut plus rien en extraire que par voie d'épuisement. Le solvant le plus convenable est le

benzène. Les produits extraits dans ces conditions ne sont jamais purs. Les différents essais que j'ai faits ne m'ont jamais fourni que des mélanges dont je n'ai pu complètement séparer les constituants par cristallisation fractionnée. Mais on constate, par l'analyse, que tous ces extraits ont une teneur en soufre beaucoup moindre que le précipité fusible vers 130° , et que la moyenne de ces teneurs est sensiblement égale à la moitié de celle du corps fusible à 130° . Enfin, parmi les extraits les mieux cristallisés, les plus nets d'aspect fondent vers 125° et leur analyse fournit des données numériques correspondant à un produit relativement assez pur.

Ce sont ces deux termes de l'oxydation que j'ai étudiés.

I — DÉRIVÉ DIOXYGÉNÉ

Un échantillon du premier terme d'oxydation, obtenu en précipitant une solution oxydée, immédiatement après l'apparition de la teinte jaune d'or, et se présentant en fines aiguilles brillantes, de nuance jaune terne, a été séché à 100° et analysé.

I. Matière 0,273, H^2O : 0,0725, CO^2 : 0,538; II. Matière 0,096, SO^4Ba : 0,203. Trouvé H : 2,95, C : 53,78; S : 29,04; calculé pour $C^{10}H^6S^2O^2$: H : 2,70, C : 54,05, S : 28,83.

Le poids moléculaire a été déterminé par cryoscopie de solutions benzéniques :

I. Solution à 2,20 %; $\Delta T = 0^{\circ}48$; trouvé M : 225;

II. Solution à 2,61 %; $\Delta T = 0^{\circ}56$; trouvé M : 227,5. Calculé pour $C^{10}H^6S^2O^2$: 222.

On a donc affaire à un dérivé dioxygéné du dithiënobenzène, dont la molécule, sans rien éliminer, a fixé deux atomes d'oxygène.

Ce composé fond à $130-131^{\circ}$. Il est très peu soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans le benzène et l'acide acétique. Il ne donne qu'au bout de deux heures la réaction de l'indophénine avec l'isatine en solution sulfurique : la coloration obtenue est d'un beau vert et l'addition d'un grand excès d'eau ne la détruit pas.

Les solutions de ce dérivé oxygéné sont neutres au tournesol. Les cristaux se dissolvent dans les solutions de soude caustique après s'y être colorés en jaune; les acides les en reprécipitent. Ils ne sont pas solubles dans l'ammoniaque. Ils ne donnent pas de coloration caractéristique avec le perchlorure de fer; mais ils donnent, avec le réactif de Millon, la coloration rouge distinctive des phénols, et leur solution chloroformique colore en rouge orangé une pastille de potasse caustique, ce qui est encore le propre des phénols. Ces diverses réactions établissent assez nettement que les deux atomes d'oxygène de la molécule font partie d'oxhydriles phénoliques; l'absence de coloration par le chlorure ferrique indiquerait un *para-diphénol*.

II — DÉRIVÉ TÉTROXYGÉNÉ

L'échantillon le plus pur que j'aie obtenu provenait d'un essai où le dithiénobenzène avait été oxydé par de l'eau oxygénée à 10 vol., dans la proportion de 1^{er} 5 d'oxygène actif par gramme de composé thiophénique pendant cinq heures. L'épuisement de la liqueur par le benzène fournit un résidu cristallin rougeâtre qui, recristallisé dans l'alcool, donna des aiguilles encore légèrement colorées en rouge, fusibles vers 125°. Après dessiccation à 100°, le corps fournit à l'analyse les données suivantes :

I. Matière 0,213, H²O : 0,0555, CO² : 0,4195; II. Matière 0,088, SO⁴Ba : 0,081. Trouvé H : 2,89, C : 53,75, S : 12,65; calculé pour C¹⁰H⁶SO⁴ H : 2,70, C : 54,05, S : 14,42.

Le poids moléculaire a été déterminé par cryoscopie de solutions benzéniques :

I. Solution à 1,80 %; $\Delta T = 0^{\circ}40$; trouvé M = 220,5;

II. Solution à 0,95 %; $\Delta T = 0^{\circ}21$; trouvé M : 221,5. Calculé pour C¹⁰H⁶SO⁴ : M : 222.

Ce second terme d'oxydation a donc exactement le même poids moléculaire que le premier; mais il a un atome de soufre de moins, remplacé par deux nouveaux atomes d'oxygène : c'est un *dérivé tétroxygéné*.

La molécule primitive du dithiénobenzène a subi une modification profonde en perdant un atome de soufre. Le caractère phénolique du premier terme

d'oxydation ne se retrouve plus dans le second. Le dérivé tétroxygéné est insoluble dans la lessive de soude où il brunit, et il ne donne aucune des réactions colorées des phénols.

Il ne donne plus du tout avec l'isatine la réaction de l'indophénine, déjà très lente à obtenir avec le dérivé dioxygéné. Cela ne veut pas dire d'ailleurs qu'il ne subsiste plus aucun noyau thiophénique, ou que le soufre de ce dernier ait fixé de l'oxygène; certains dérivés du thiophène, le nitrothiophène, par exemple, ne donnent pas de réaction colorée avec l'isatine.

TROISIÈME PARTIE

COMPOSÉS THIOPHÉNIQUES A FONCTIONS DIVERSES

CHAPITRE I

BROMOTHIOPHÈNES

Les dérivés bromés du thiophène se comportent-ils comme le thiophène lui-même? ou bien le remplacement des hydrogènes par des atomes de brome modifie-t-il l'affinité de la molécule pour l'oxygène? C'est pour répondre à ces questions que j'ai étudié l'action de l'eau oxygénée successivement sur les quatre bromothiophènes.

I — MONOBROMOTHIOPHÈNE

Le thiophène monobromé, préparé par action directe du brome sur le thiophène et fractionnement du produit de la réaction, distillait en entier de 150° à 155°, et titrait 48,2 % Br (théorie 49,08). Ce composé ne donne pas la réaction de l'indophénine avec l'isatine

par suite de la décomposition que lui fait éprouver l'acide sulfurique à 66° B. qui le noircit et met en liberté de l'acide bromhydrique.

La solution acétique à 3 % environ est additionnée d'eau oxygénée, de préférence après avoir atteint une température voisine de l'ébullition, de façon à éviter une précipitation du dérivé bromé. L'eau oxygénée peut être employée à n'importe quelle concentration et en proportion quelconque, sans changer la nature du produit de l'oxydation; mais le rendement dépend, dans une limite assez étroite, de ces deux facteurs. L'eau oxygénée à 10 ou 15 vol., dans la proportion de 1 à 2 gr. d'oxygène actif par gramme de monobromé, est très convenable.

Il importe aussi de ne pas employer d'eau oxygénée contenant une proportion un peu forte d'acide chlorhydrique, comme c'est le cas lorsque l'on concentre le produit commercial jusqu'à 15 ou 20 vol. L'acide chlorhydrique, oxydé à la température d'ébullition, met en liberté du chlore qui, réagissant sur le thiophène monobromé, remplace une partie du brome et donne naissance à des chlorothiophènes, qu'il est ensuite impossible de séparer des thiophènes bromés quand on ne dispose que de quelques centimètres cubes du mélange.

Aussitôt que le mélange de solution acétique et d'eau oxygénée arrive à l'ébullition, il prend une teinte brune très rapidement remplacée par une coloration jaune. Quelques minutes plus tard apparaissent au sein de la liqueur des gouttes plus denses et plus colo-

rées qu'elle, dont le volume augmente peu à peu en même temps que leur couleur se fonce et passe de l'orangé clair au rouge et même au rouge-brun si l'oxydation est énergique. Quand l'ébullition se prolonge, la liqueur pâlit, le produit dense aussi; il lui arrive quelquefois de se décolorer complètement.

On distille; le liquide lourd est très facilement entraîné et passe incolore. Séparé par décantation, séché sur du chlorure de calcium fondu et fractionné sur du sodium, il se sépare nettement en deux parties : les deux tiers environ passent de 155 à 165°, puis le thermomètre monte très rapidement à 210° et le reste distille dans un intervalle de quelques degrés, après avoir un peu bruni.

Ces deux températures d'ébullition sont approximativement celles des mono et dibromothiophènes (151° et 211°). Les dosages de brome confirment cette première donnée :

I. *Fraction 155-165°*. — Matière 0,205, AgBr : 0,241; trouvé Br : 50,03; calculé pour C^4H^3BrS : Br : 49,08.

II. *Fraction 210-215°*. — Matière 0,135, AgBr : 0,2075; trouvé Br : 65,47; calculé pour $C^4H^2Br^2S$: Br : 66,11.

En outre, le mélange de ces deux corps, traité, sans fractionnement préalable, par un excès de brome froid, se transforme intégralement en thiophène tétra-bromé, fus. 114-115°, qui a été lui aussi identifié par sa teneur en brome et son poids moléculaire.

Il ne s'est donc pas formé de quantité appréciable d'oxythiophènes. Certains indices, tels qu'un léger bru-

nissement du liquide vers la fin de la distillation et surtout l'odeur du dibromothiophène obtenu permettent cependant de croire que le mélange résultant de l'oxydation en contient des traces.

Comment s'explique la formation du dibromothiophène aux dépens du dérivé monobromé? Par la destruction d'une partie de ce dernier dont le brome se trouve ainsi mis en liberté et réagit sur une partie du monobromé restant pour s'y substituer à un deuxième hydrogène.

Il est facile de constater cette destruction de la molécule de monobromé et la mise en liberté de brome.

En opérant l'oxydation au moyen d'eau oxygénée parfaitement privée d'acide sulfurique (perhydrol Merck dilué), on obtient toujours, malgré cela, des liqueurs qui en contiennent plus ou moins suivant la concentration de l'oxydant et la durée de son action. On retrouve toujours aussi, en épuisant les liqueurs par le benzène, une certaine quantité de matières résineuses. Ce sont là évidemment des produits résiduels de la molécule détruite. Lorsque l'oxydation est énergique, la majeure partie du dérivé bromé peut disparaître. Un essai dans lequel j'ai employé du perhydrol à 100 vol., dans la proportion de 3 gr. d'oxygène actif par gramme de monobromé, a fait passer, en trente minutes, 61 % du soufre thiophénique à l'état d'acide sulfurique. Il est probable qu'on arriverait à une destruction totale, puisque le dibromé, bien que plus résistant que le monobromé, peut être aussi brûlé par l'eau oxygénée, comme on le verra plus loin.

Le brome, quand la molécule qui le portait se dissout, devient libre. C'est lui qui, se dissolvant dans les dérivés bromés condensés en gouttes au sein de la liqueur acétique, les colore en orangé puis en rouge et en rouge-brun. Si l'ébullition se prolonge, il disparaît, partie recombinaison, partie volatilisé. Le fait est aisé à mettre en évidence. Une oxydation énergique, au moyen de perhydrol bien dépourvu d'acides sulfurique et chlorhydrique, a été poussée jusqu'à ce que le liquide condensé ait pris une teinte rouge foncé. Isolée par décantation, la grosse goutte ainsi colorée a été lavée plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer toute trace d'acide et d'eau oxygénée, puis agitée avec une solution récente et incolore d'iodure de potassium; celui-ci s'est immédiatement coloré en jaune et l'iode a été décelé par les réactifs habituels. Un essai de contrôle effectué sur de l'iodure de potassium avec l'eau de lavage du produit condensé n'a fourni aucune coloration. Il y avait donc bien du brome libre en solution dans les dérivés bromés.

II — DIBROMOTHIOPHÈNE

Le thiophène dibromé a été traité exactement dans les mêmes conditions que le dérivé monobromé. L'oxydation s'est manifestée de la même manière : apparition de gouttes lourdes se colorant en rouge de plus en plus intense, entraînées ensuite assez péniblement à la distillation, pendant laquelle elles se décolorent.

Ce produit, isolé et séché, a distillé presque en entier

entre 200 et 215°. Un dosage de soufre et un dosage de brome ont donné les résultats suivants :

I. Matière 0,159, SO^4Ba : 0,157;

II. Matière 0,1225, AgBr ; 0,194; trouvé : S : 13,58, Br : 67,39; calculé pour $\text{C}^4\text{H}^2\text{Br}^2\text{S}$: S : 13,22, Br : 66,11.

C'est donc du thiophène dibromé inaltéré.

La coloration rouge qu'il a prise dans la liqueur oxydée, et qui est due à du brome libre, montre qu'une partie du produit a été détruite. Mais cette destruction est beaucoup moins intense que pour le monobromé. On ne retrouve dans la liqueur que des traces d'acide sulfurique.

Je n'ai pu déceler de thiophène tribromé, ni la plus petite quantité de dérivés oxygénés.

III — TRI- ET TÉTRABROMOTHIOPHÈNES

Ces deux dérivés ont résisté sans la moindre altération à tous les essais d'oxydation tentés sur eux. Ils ont pu être intégralement régénérés des solutions oxydées et ni leur point de fusion ni leur composition centésimale n'ont été modifiés. Je n'ai jamais trouvé que des traces d'acide sulfurique dans les liqueurs d'oxydation. Et cela, bien que j'aie employé pour certains essais du perhydrol à 100 vol. en quantité 70 fois supérieure à celle qui est théoriquement nécessaire pour fixer O^2 sur la molécule.

Deux faits ressortent nettement de cette étude :

1° L'introduction du brome dans la molécule du

thiophène, même pour un seul atome, suffit à empêcher la fixation d'oxygène sur le soufre;

2° La substitution du brome à l'hydrogène, quand elle porte sur plus d'un atome, donne à la molécule une très grande résistance à l'oxydation par l'eau oxygénée, résistance d'autant plus grande que la substitution est plus avancée.

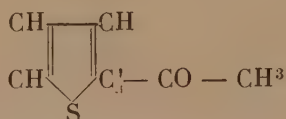
CHAPITRE II

ACÉTOTHIÉNONE ET ACIDE α -THIOPHÉNIQUE

I — ACÉTOTHIÉNONE

L'acétothiénone a été préparée, selon la méthode de Peter (1), par l'action du chlorure d'acétyle sur le thiophène en présence de chlorure d'aluminium.

C'est l' α -acétothiénone



dont le point d'ébullition est situé à 213°5.

Le produit sur lequel j'ai opéré passait à la distillation de 213° à 218°. Sa phénylhydrazone fondait bien à la température voulue, 96°.

J'ai fait réagir l'eau oxygénée, à froid et à l'ébullition, à des concentrations très variées, sur des solutions acétiques d'acétothiénone à 2 ou 3 %.

(1) *D. Ch. Ges.*, t. 17, p. 2643.

1. Action à froid.

L'action oxydante est faible à la température ordinaire, même aux fortes concentrations.

J'opérais en tube scellé, sur 1 gr. de la cétone, avec 10 cc. d'eau oxygénée. La durée moyenne de l'essai était de cent heures. Je n'ai jamais observé la formation d'acides organiques, même sous l'action du perhydrol à 100 vol., et la majeure partie de l'acétothiénone se retrouvait inaltérée. Malgré cela, il y en avait toujours une petite proportion de détruite, et j'ai toujours constaté la présence d'acide sulfurique dans la liqueur à la fin de l'expérience, que l'eau oxygénée employée ait été à 100 ou à 10 vol.

2. Action à chaud.

A la température d'ébullition, l'action oxydante est beaucoup plus énergique. Tous mes essais ont abouti à la destruction de l'acétothiénone, sans qu'il m'ait été possible d'apercevoir d'autres corps intermédiaires que des résines entre la cétone et ses produits de décomposition totale.

En opérant avec de l'eau oxygénée pure, il est facile de suivre la marche de l'oxydation par le dosage de l'acide sulfurique formé aux dépens du soufre thio-phénique. J'ai effectué ce dosage sur un grand nombre de liqueurs oxydées, préalablement épuisées par le

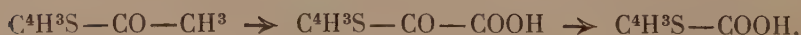
benzène; les résultats en sont résumés dans le tableau suivant :

Durée d'oxydation	Volume d'oxygène actif disponible pour 1 gr. de cétone	Concentration de l'H ² O ²	Proportion d'acétothiénone détruite
—	cc.	vol.	%
30'	500	10	15,2
60	500	10	29,5
90	500	10	33,3
75	500	20	45,2
60	1.000	17,5	40,9
60	2.000	50	57,3
60	2.000	100	58,9

On voit nettement que la proportion d'acétothiénone détruite augmente à la fois avec la durée de l'oxydation, la quantité d'oxygène actif disponible et la concentration de l'eau oxygénée.

Quant à la fraction de l'acétothiénone qui n'a pas été complètement brûlée ou résinifiée, on la retrouve inaltérée. Elle a été identifiée par son point d'ébullition, par le point de fusion et la teneur en soufre de sa phénylhydrazone.

Aucun des essais effectués n'a fourni trace d'acide thiénylglyoxylique, ni d'acide thiophénique, qui sont les produits ordinaires d'oxydation de l'acétothiénone :

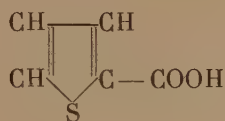


Il est très probable que l'acétothiénone est détruite avant d'avoir pu être transformée en acide thiényl-

glyoxylique. Hollemann (1) a en effet réalisé la transformation quantitative de cet acide en acide thiophénique, par l'action du perhydrol à 100. vol., à température d'ébullition.

II — ACIDE α -THIOPHÉNIQUE

L'acide α -thiophénique



a été préparé, d'après la méthode de Paal et Tafel (2), par l'action du sulfure de baryum sur l'acide mucique à la température de 200°. Le rendement est très mauvais.

Le produit obtenu fondait à 123°-126°, au lieu de 126° 5, et donnait très nettement à chaud la réaction de l'indophénine avec la solution sulfurique d'isatine.

L'acide α -thiophénique s'est comporté exactement comme l'acétothiénone, à cela près qu'il résiste mieux à l'action de l'eau oxygénée faible. Mais pour des concentrations supérieures à 20 vol., la destruction de la molécule thiophénique est presque aussi rapide que dans le cas de l'acétothiénone. Son intensité dépend surtout de la durée de l'oxydation et de la richesse de l'eau oxygénée :

(1) *Rec. Tr. Chim. Pays-Bas*, t. 23 (1904), p. 169.

(2) *D. Ch. Ges.*, t. 18, p. 456.

Durée d'oxydation	Volume d'oxygène actif pour 1 gr. d'acide	Concentration de l'eau oxygénée	Proportion d'acide thiophénique détruit
	cc.	vol.	o/o
60'	500	10	3,4
60	2.000	25	36,25
60	4.000	25	35,15
120	2.250	100	74,15

J'ai retrouvé inaltéré l'acide thiophénique qui n'avait pas été complètement brûlé; il était identifié au moyen de son point de fusion et de sa réaction avec la solution d'isatine à chaud et addition d'eau.

Je n'ai pu déceler dans la solution oxydée ni acide oxalique, ni aucun acide à chaîne ouverte. L'oxydation ne donne probablement naissance qu'à de l'acide carbonique.

On obtient, en outre, comme avec tous les produits thiophéniques, une petite quantité de matières gommeuses, d'odeur aromatique.

CHAPITRE III

ACIDE OXYTHIONAPHTÈNE-CARBONIQUE

L'acide oxythionaphtène-carbonique (I) ne pouvait être soumis à l'état libre à l'action de l'eau oxygénée. Il est en effet très instable et perd rapidement une molécule d'anhydride carbonique en se transformant en oxythionaphtène (II).



J'ai oxydé son sel de sodium, produit commercial de la Société « Kalle & Co », qui le livre sous forme de mélange contenant environ 30 % de sel vrai, le reste étant constitué en majeure partie par du carbonate (50 %) et du sulfate (10 %) de soude.

Le plus grand nombre des essais d'oxydation ont été faits à la température ordinaire, ceux que j'ai faits à chaud m'ayant fourni les mêmes résultats, à la vitesse près. Le sel de sodium était dissous dans l'eau et additionné d'eau oxygénée, généralement à 10 volumes.

Au bout de quelques minutes le mélange commence à se colorer en rouge. Après une demi-heure environ, même lorsque la proportion d'oxydant n'excède pas 100 cc. d'oxygène actif par gramme de sel commercial, la réaction phénolique a disparu. En effet, acidifiée par l'acide acétique, la solution qui, avant l'oxydation, donnait avec le perchlorure de fer très dilué une coloration bleu-noir, n'en donne plus maintenant.

Au bout de deux heures, au plus tard, la coloration rouge de la liqueur s'étant accentuée graduellement, on y voit apparaître des flocons carminés qui se déposent lentement par la suite, laissant au-dessus d'eux une solution limpide et jaune, et l'aspect de l'ensemble ne se modifie plus.

Les flocons rouges sont du *thio-indigo*. Ils ont été identifiés, après cristallisation dans le benzène, par leur forme cristalline, très caractéristique, et la coloration bleu-vert de leur solution dans l'acide sulfurique à 66° B., précipitable en rouge carminé par addition d'eau. Il ne se forme d'ailleurs qu'en très minime proportion, 2 à 3 % du poids de sel de sodium vrai de l'acide oxythionaphtène-carbonique.

Si l'on acidifie la solution oxydée pour en extraire par épuisement les produits d'oxydation, on n'en tire rien autre chose que des matières résineuses. J'y ai aperçu une fois ou deux une petite quantité de cristaux microscopiques, mais si minime qu'il était impossible de les isoler. La quantité d'acide sulfurique formée doit être faible, s'il s'en fait — la présence du sul-

fate de soude empêche de constater cette formation ; — on ne retrouve dans le résidu salin que la proportion moyenne de sulfates du produit commercial.

En résumé, l'oxydation forme une petite quantité de thio-indigo et résinifie la majeure partie de l'acide.

CHAPITRE IV

OXYTHIONAPHTÈNE

L'oxythionaphtène se prépare facilement, d'après la méthode de Friedländer, à partir du sel de sodium de l'acide oxythionaphtène-carbonique, par acidification (HCl) et entraînement à la vapeur. L'acide devenu libre perd à l'ébullition une molécule d'anhydride carbonique, et le phénol se condense en aiguilles par refroidissement.

Il importe, pour avoir un bon rendement, d'opérer en liqueur diluée, environ 1.000 cc. d'eau pour 100 gr. de sel de sodium commercial; plus la solution est concentrée, plus la résinification est abondante pendant l'entraînement à la vapeur. J'ai obtenu, dans les meilleures conditions, 75 à 80 % du rendement théorique.

L'oxythionaphtène a été soumis à l'action de l'eau oxygénée en liqueur alcaline et en liqueur acide.

I — EN LIQUEUR ALCALINE

L'oxythionaphtène dissous dans une lessive de soude diluée (10 à 15 %) est additionné à froid (1)

(1) Un essai tenté à chaud n'a rien donné de plus qu'à froid. Le rendement est sensiblement le même.

d'eau oxygénée. Au bout d'un temps plus ou moins long suivant la concentration de l'oxydant, mais toujours inférieur à dix minutes, la liqueur, qui s'est d'abord colorée en rose, vire au bleu et il s'y forme bientôt un précipité floconneux, léger, bleu pur ou bleu-violet; à mesure que le précipité se dépose, la liqueur se décolore et garde finalement une nuance jaune-brun.

J'ai fait varier la concentration de l'eau oxygénée de 10 à 50 vol.; plus elle est grande, plus l'action est rapide; l'eau oxygénée à 50 vol. détruit même bientôt le dépôt primitivement formé et ne laisse que des traces de précipité dans une liqueur incolore. Quelle qu'ait été la concentration, le précipité bleu a toujours été très peu abondant et inférieur à 1 % du poids d'oxythionaphtène. La meilleure teneur à employer paraît être 25 volumes.

J'ai fait varier aussi la durée de contact entre la solution et l'agent oxydant : il semble que l'on ne doive pas excéder quinze minutes avec une proportion de 20 cc. d'eau oxygénée à 25 vol. par gramme d'oxythionaphtène.

On peut isoler le précipité bleu par filtration; si on le lave sur le filtre, il se dissout dans l'eau avec une belle coloration bleue intense, nuancée de violet-rouge par réflexion. On trouve toujours sur le filtre un résidu rouge, masqué primitivement par le produit soluble, et qui a été identifié avec le *thio-indigo*.

Quant à la liqueur filtrée du précipité total, elle ne contient plus d'oxythionaphtène, comme on peut s'en

convaincre par l'impossibilité d'y produire la coloration rouge du thio-indigo par addition d'un oxydant. Acidifiée et épuisée par les solvants organiques, elle ne fournit que des matières résineuses.

La majeure partie, presque la totalité de l'oxythionaphtène a donc été résinifiée ou détruite par l'oxydation.

Acidifiée par l'acide chlorhydrique, la solution bleue fournit un précipité floconneux rouge carminé, insoluble dans l'eau acidulée, soluble dans l'eau pure. Séché à 100°, il présente à peu près l'aspect du thio-indigo, donne comme lui des solutions dichroïques dans les solvants organiques; mais il est plus soluble que le thio-indigo. Il se dissout en vert dans l'acide sulfurique à 66° B. d'où l'eau le reprécipite en flocons rouges.

Tous les alcalis caustiques, même les vapeurs ammoniacales diluées, le font virer au bleu; une solution de carbonate de soude, parfaitement privée de soude caustique, agit de même. Les solutions alcalines bleues ne sont pas décomposées par le gaz carbonique; mais une solution d'acide carbonique précipite le corps bleu en flocons. Une solution de chlorure de sodium se comporte de même.

Il semble donc bien que le corps rouge obtenu est un acide dont les sels alcalins sont bleus (1).

Il paraît cristalliser très péniblement, et la purification, sur une quantité très petite, en est impossible.

(1) Le sel d'Ag est bleu, le sel de Ba violet.

Les deux échantillons que j'ai soumis à l'analyse ont été obtenus avec un rendement de 0,55 pour le premier, de 0,35 pour le second, calculé en pour-cent d'oxythionaphtène oxydé.

I. Matière 0,0205, SO^4Ba : 0,027; trouvé S : 18,09 %;

II. Matière 0,0185, SO^4Ba : 0,026, trouvé S : 19,30 %.

La teneur en soufre est donc assez voisine de celle du thio-indigo (21,62).

L'action de l'eau oxygénée n'est d'ailleurs pas nécessaire à l'obtention de ce corps. Par simple exposition à l'air d'une solution alcaline d'oxythionaphtène, les flocons bleus prennent peu à peu naissance, toujours en très faible proportion, et fournissent par acidification le produit rouge décrit ci-dessus.

Ce composé me paraît nettement différent de celui que P. Friedländer n'a fait que signaler en ces termes ⁽¹⁾ : « L'acide oxythionaphtène-carbonique... fournit (par oxydation) une matière colorante bleu-violet qui n'a pas encore été étudiée de près, et qui est transformable en thio-indigo. »

II — EN LIQUEUR ACIDE

L'oxydation en liqueur acétique bouillante donne des résultats très différents des précédents.

J'employais au début de l'eau oxygénée commerciale; j'ai dû y renoncer à cause des impuretés miné-

(1) *Lieb. Ann.*, t. 351 (1907), p. 410.

rales qu'elle laisse déposer, et qui souillaient un des produits d'oxydation impossible à purifier par cristallisation. Je ne me suis donc servi que de perhydrol convenablement dilué, généralement à 10 volumes; il était ajouté à la solution acétique (à 3 % environ) dans la proportion de 1^{gr} 5 à 3 gr. d'oxygène actif par gramme d'oxythionaphtène.

Presque immédiatement après l'addition d'eau oxygénée, et avant d'entrer en ébullition, la liqueur acétique commence à précipiter des flocons rouges, de nuance généralement carminée, qui remplissent bientôt tout le ballon. Quelques minutes après le début de l'ébullition, ces flocons commencent déjà à se redissoudre; on ne s'en rend compte d'ailleurs qu'en filtrant, après des temps de plus en plus longs, différentes liqueurs semblablement traitées et pesant après dessiccation les précipités ainsi isolés. Après une durée d'action qui varie avec la proportion d'oxygène actif et surtout avec la concentration du perhydrol (de trente à quatre-vingt-dix minutes avec H^2O^2 à 10 vol., de quinze à quarante-cinq minutes avec H^2O^2 à 20 vol., en opérant sur 10 gr. d'oxythionaphtène), la redissolution est complète et la liqueur devenue rouge est de nouveau limpide. Elle se décolore ensuite assez rapidement et ne conserve plus enfin qu'une nuance jaune verdâtre très faible.

Ainsi oxydée, la solution ne laisse rien déposer par refroidissement, elle n'est pas précipitable par l'eau et ne donne par distillation que de l'acide acétique dilué.

Épuisée par agitation avec du benzène, elle lui cède, avec des matières gommeuses assez abondantes, un corps blanc qui cristallise immédiatement en aiguilles par évaporation de la solution benzénique. On débarrasse assez aisément ces cristaux de la majeure partie de la résine en les exprimant dans du papier à filtres, et on les purifie par cristallisation dans l'acide acétique dilué. Ils fondent nettement à 139°.

On trouve aussi dans la liqueur oxydée de petites quantités d'acide sulfurique provenant d'une destruction du noyau thiophénique. La proportion maxima de SO_4H^2 obtenue avec du perhydrol à 20 vol. correspond à 2,5 % du soufre total.

Si, au lieu de laisser les flocons rouges se redissoudre, on les isole par filtration au moment où leur dissolution va commencer, c'est-à-dire dix minutes au plus après le début de l'ébullition, et que l'on continue ensuite sur la liqueur filtrée l'action de la chaleur jusqu'à décoloration, on peut encore en extraire le même produit fus. 139°; la quantité de résine qui l'accompagne a seulement diminué.

Le rendement maximum en précipité rouge a été de 25 %; le rendement en cristaux n'a pas dépassé 20 %; étant donnée la faible proportion d'acide sulfurique formé, on peut admettre que tout le reste est résinifié.

A. — Précipité rouge.

Le corps rouge est du *thio-indigo*.

Il a été identifié par ses propriétés physiques :

forme cristalline après sublimation et après cristallisation dans le benzène; solubilité avec coloration bleue dans l'acide sulfurique et reprécipitation en flocons carminés par addition d'eau; très faible solubilité dans les solvants organiques. La solubilité dans le nitrobenzène à 100° a été mesurée comparativement sur un échantillon du précipité et sur du thio-indigo préparé par oxydation, au moyen du ferricyanure de potassium, d'une solution sodique d'oxythionaphtène : 10 cc. de nitrobenzène ont dissous 37 mgr. de thio-indigo et 40 mgr. de précipité rouge. La concordance est suffisante pour des produits dont la complète pureté est à peu près impossible à contrôler.

Cette identité a été finalement établie par voie analytique :

I. Matière 0,204, H²O : 0,064, CO² : 0,470; II. Matière 0,107; SO⁴Ba : 0,164; III. Matière 0,070, SO⁴Ba : 0,108. Trouvé : H. 3,48, C : 63,83, S : 21,05 et 21,20; calculé pour C¹⁶H⁸O²S² : H : 2,70, C : 64,86, S : 21,62.

Oxydé par l'eau oxygénée en liqueur acétique, le précipité rouge s'est exactement comporté comme le thio-indigo.

B. — Cristaux fusibles à 139°.

Ces cristaux sont faciles à purifier dans l'acide acétique dilué. Ils fondent exactement à 139° (corr.).

Un échantillon bien sec a fourni les données analytiques suivantes :

I. Matière 0,233, H^2O : 0,075, CO^2 : 0,442; II. Matière 0,111. SO^4Ba : 0,1395. Trouvé H : 3,57, C : 51,73, S : 17,26; calculé pour $C^8H^6SO^3$: H : 3,29, C : 52,74, S : 17,58.

Le poids moléculaire a été déterminé par cryoscopie d'une solution benzénique :

Solution à 0,988 %; $\Delta T = 0^{\circ}265$; trouvé M : 182,5; calculé pour $C^8H^6SO^3$: 182.

Ce produit d'oxydation est donc constitué par la molécule d'oxythionaphtène C^8H^6SO , ayant fixé deux atomes d'oxygène.

Il se présente sous la forme d'aiguilles incolores, inodores, sublimables, très peu solubles dans l'eau chaude, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'éther sulfurique, le benzène, le chloroforme, l'acide acétique, peu solubles dans l'alcool et l'éther de pétrole.

Il se dissout à froid sans coloration dans l'acide sulfurique à 66° B. et ne fournit par addition d'isatine aucune coloration caractéristique.

Sa solution aqueuse est neutre au tournesol. Les cristaux se dissolvent dans la soude caustique aqueuse d'où les acides les reprécipitent; cette dissolution est bien due à l'alcali et non à l'eau, comme on peut s'en assurer en ajoutant une trace de soude solide à une solution aqueuse saturée tenant des cristaux en suspension : ces derniers disparaissent immédiatement. Ils sont également solubles dans les solutions de carbonate de soude, semblables en cela à l'oxythionaphtène lui-même. Ils ne donnent ni avec le perchlorure de fer,

ni avec le réactif de Millon, ni avec la potasse et le chloroforme aucune des réactions habituelles des phénols; mais l'oxythionaphtène lui-même, malgré sa fonction phénol, ne réagit pas non plus avec ces trois réactifs.

En résumé, au point de vue fonctionnel, le produit fusible à 139° se comporte exactement comme l'oxythionaphtène; il est donc logique d'admettre que l'oxhydrile phénolique y a été conservé.

Les deux oxygènes ajoutés à la molécule par l'oxydation se trouvent donc évidemment fixés sur le soufre thiophénique puisque leur présence ne confère aucune affinité nouvelle à la molécule d'oxythionaphtène. C'est une conclusion que vient renforcer une raison d'analogie. On a vu, en effet, dans la première partie de ce travail, le thionaphtène donner par oxydation le *S. dioxythionaphtène* (I); la fixation de deux atomes d'oxygène, dans les mêmes conditions, sur l'oxythionaphtène, doit aussi s'être faite à la même place. On a ainsi les produits correspondants :

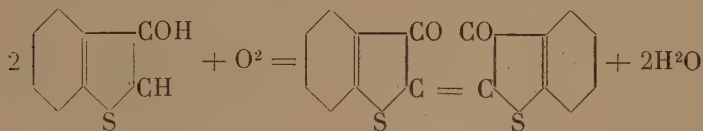


Le dérivé (II) est donc l'*S. dioxy-oxy-3-thionaphtène*.

CHAPITRE V

THIO-INDIGO

J'ai opéré sur du thio-indigo de deux provenances : l'un préparé par moi-même en oxydant de l'oxythionaphtène en solution alcaline par du ferricyanure de potassium



l'autre, produit commercial en pâte à 20 % de la maison Kalle & Co. Ce dernier a été préalablement lavé pour le débarrasser d'un peu de savon qui l'accompagne, et séché à 100°. Ces deux produits étaient sensiblement purs, titrant 21,80 et 22,05 % de S. (théorie 21,62).

Il ne faut pas songer à oxyder des solutions de thio-indigo. L'acide acétique, le meilleur solvant à employer quand la solution doit être mélangée à l'eau, en dissout environ 3 ou 4 dgr. par litre à l'ébullition; et il n'y a guère que le nitrobenzène qui en dissolve un peu plus. Par ailleurs, si finement pulvérisé qu'il soit au mortier, le thio-indigo n'est pas complètement

attaqué par l'eau oxygénée; il s'agglomère facilement en lamelles qui échappent à l'action de l'oxydant. Le seul moyen d'avoir une attaque complète est le suivant : le thio-indigo est dissous dans l'acide sulfurique à 66° B.; il n'y a pas d'action chimique; puis la solution, d'un bleu très intense, est précipitée par une grande quantité d'eau qui régénère le produit sous forme de flocons volumineux où la matière est dans l'état d'extrême division le plus convenable à une oxydation rapide. Ces flocons se laissent très facilement laver.

J'ai toujours fait agir l'eau oxygénée en présence d'acide acétique; j'ai cru remarquer que l'oxydation en devenait plus rapide, peut-être, comme je l'ai indiqué dans l'Introduction, à cause de la formation temporaire d'acide peracétique. Les essais ont été faits à l'ébullition, avec de l'eau oxygénée à 10 ou 20 vol., pure ou commerciale.

Le thio-indigo précipité, 3 gr. par exemple, est entraîné dans un ballon de 2 litres par un peu d'eau, additionné de 200 cc. d'acide acétique et de 1.000 cc. d'eau oxygénée à 10 vol. Après une durée d'ébullition (1) de une heure et demie à deux heures, le précipité, qui s'est lentement éclairci, a disparu complètement et la liqueur commence à se décolorer, passant du carmin au rouge, à l'orangé, pour finir au jaune. Il ne s'y fait aucun dépôt par refroidissement. Il faut extraire par un solvant les produits de l'oxydation.

(1) Qui peut varier de quinze minutes à trois heures suivant la proportion d'oxygène actif et la concentration de H^2O^2 .

Je n'ai jamais pu retirer de la liqueur oxydée que des matières résineuses, jaunes, semi-fluides, d'odeur nette de résine. Deux ou trois fois cependant, il s'est formé au sein de ces extraits quelques granulations cristallines; je m'en suis même servi pour ensemençer quelques extraits. Mais la quantité de ces cristaux microscopiques était si faible et ils étaient tellement empâtés de gomme que je n'ai pu en isoler au total que quelques milligrammes, auxquels j'ai trouvé comme point de fusion 70° , encore étaient-ils probablement impurs.

Cette résinification s'accompagne d'une formation non négligeable d'acide sulfurique.

Un essai d'oxydation à froid, fait en tube scellé avec du perhydrol à 100 vol. pendant cent cinquante heures, n'a pas modifié l'aspect du thio-indigo; mais il y a eu aussi production d'acide sulfurique et par conséquent destruction d'une partie de la substance oxydée.

DÉRIVÉS SULFONÉS DU THIO-INDIGO

J'avais pensé pouvoir isoler plus facilement les produits d'oxydation en fixant sur la molécule du thio-indigo un groupe acide sulfonique, dont un sel ou l'autre pourrait être précipitable.

Les dérivés sulfonés se préparent comme ceux de l'indigo. Un gramme de thio-indigo est mis en contact pendant quelques heures avec 20 cc. d'acide sulfurique fumant ($d = 1,90$); il s'y dissout entièrement; la solu-

tion, d'un bleu très intense, donne, par addition d'un grand excès d'eau, une solution rouge carmin parfaitement limpide, précipitable en flocons violets par une solution saturée de chlorure de sodium. J'ai employé du chlorure de sodium pur, et lavé avec la même solution le précipité filtré de sulfonate de sodium jusqu'à élimination de tout l'acide sulfurique. Les flocons violets se redissolvent dans l'eau. Si l'on a soin de n'employer qu'une quantité d'eau insuffisante, on constate que la partie non dissoute est beaucoup plus rouge que le précipité primitif, qui est par conséquent un mélange. J'ai pu isoler ainsi un *sulfonate de Na violet* et un *sulfonate de Na rouge*, moins soluble. Dissous séparément dans l'eau, et additionnés de chlorure de baryum, ils fournissent des précipités floconneux de sulfonate de baryum, de colorations très voisines des précédentes, moins solubles que les sels de Na.

J'ai dosé le baryum dans ces sulfonates, bien privés par lavage de toute trace de BaCl^2 . J'ai constaté ainsi que le sulfonate de sodium rouge est un monosulfonate; quant au sulfonate violet, je n'ai pu l'obtenir pur, le pourcentage de Ba trouvé correspond à un mélange de mono et disulfonates :

Sel de Na rouge.

Sulfonate de Ba : 0,044, SO^4Ba : 0,0105; trouvé Ba : 45,05 %; calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^7\text{O}^2\text{S}^2.\text{SO}^3)^2\text{Ba}$: Ba : 45,44.

Sel de Na violet.

Sulfonate de Ba : 0,164, SO^4Ba : 0,057; trouvé Ba : 20,43 %; calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^6\text{O}^2\text{S}^2(\text{SO}^3)^2\text{Ba}$: Ba : 23,18.

J'ai essayé l'action de l'eau oxygénée pure à 10 vol. sur le mélange des deux sulfonates de sodium. La solution se décolore rapidement jusqu'au jaune terne; la décoloration est achevée en soixante minutes avec une proportion de 1.000 cc. d'oxygène actif par gramme de sulfonates.

Il ne se forme aucun dépôt dans la liqueur; le chlorure de sodium en grand excès n'y précipite rien. Acidifiée par l'acide chlorhydrique, la solution ne cède rien au benzène, ni à aucun solvant organique usuel. Elle précipite abondamment par le chlorure de baryum et ce précipité, bien que jaunâtre, est formé presque exclusivement de sulfate de baryum, comme on peut s'en convaincre en le soumettant à la calcination : la perte de poids est de 1 à 3 %.

L'oxydation a donc détruit une forte proportion des acides sulfoniques, et il est impossible d'extraire de la liqueur oxydée aucun produit dont la structure rappelle celle du thio-indigo.

CONCLUSION

En résumé :

I. — J'ai obtenu, à partir du soufre et de la naphthaline, deux composés thiophéniques nouveaux, à molécules complexes, et préparé pour chacun d'eux un dérivé bromé, un dérivé nitré et un picrate.

II. — L'étude de l'action de l'eau oxygénée sur les principaux types de molécules thiophéniques aboutit aux conclusions suivantes :

1° En général, lorsqu'une molécule thiophénique n'est pas détruite par l'eau oxygénée, l'action oxydante se porte exclusivement sur l'atome de soufre, même si la molécule comporte une chaîne grasse;

2° Les composés thiophéniques ternaires (C, S, H) à un seul noyau, donnent deux séries de produits d'oxydation, caractérisés respectivement par les groupements neutres $> \text{SO}^2$ et $> \text{SO}^4$. Certains de ces composés ne donnent que le terme en SO^2 ;

3° Les composés ternaires à plusieurs noyaux thiophéniques donnent aussi deux termes d'oxydation, en fixant deux, puis quatre atomes d'oxygène. Ils perdent par ailleurs un atome de soufre, soit dès le début de l'oxydation, soit après la fixation des deux premiers atomes d'oxygène;

4° Autant qu'on en peut juger par un seul exemple (thionaphtène), la substitution d'un oxhydrile phénolique à un hydrogène dans le noyau thiophénique d'un composé ternaire n'empêche pas la fixation d'oxygène sur le soufre. Le dérivé ainsi obtenu ne diffère que par l'oxhydrile substitué du dérivé fourni par le composé ternaire lui-même;

5° Les S-oxy-dérivés des composés thiophéniques ternaires à un seul noyau acquièrent, du fait de la fixation d'oxygène sur le soufre, une grande aptitude à former des dérivés bromés d'addition;

6° Un assez grand nombre de composés thiophéniques sont complètement détruits ou résinifiés par l'eau oxygénée. A de rares exceptions près, ceux mêmes qui donnent, par une oxydation modérée, des dérivés oxygénés bien définis, sont aussi partiellement résinifiés, et une oxydation énergique ou suffisamment prolongée les détruit complètement.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

THERMOMÉTRIE DE PRÉCISION
ET PYROMÉTRIE

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 12 juillet 1913.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL APPELL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris.

Pr le Vice-Recteur :

L'Inspecteur de l'Académie,

J. LAMIRAUX.

